

Československá spektroskopická společnost

Bulletin

23

Čs. spektroskopická spol.
při ČSAV
KNIHOVNA
Přírůstek č. 124

1976

Dne 24.června 1976 se konala 21.schůze hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti v Národním technickém muzeu v Praze 7.

Z důležitých bodů programu : Dr.Moldan předložil návrh předsednictva, aby vzhledem k XX.CSI (Colloquium Spectroscopicum Internationale) a 7.ICAS (International Conference on Atomic Spectroscopy) byly volby do hlavního výboru odloženy na konec roku 1977. Po delší diskusi byl návrh schválen s tím, že na příštím zasedání hlavního výboru budou podány návrhy na změny v hlavním výboru a navržení členové budou zapojeni do práce.

Ing.Moravec oznámil žádost Dr.Vaška, aby byl uvolněn z funkce vedoucího odborné skupiny spektroskopie pevného stavu. Hlavní výbor vzal žádost s politováním na vědomí a pověřil Dr.Závětovou z Ústavu fyziky pevných látek ČSAV, aby převzala funkci vedoucí odborné skupiny do skončení volebního období.

Ve zprávě o činnosti komisi Doc.Lego uvedl, že školskou komisi bude nutno znovu ustavit. Vzhledem k tomu, že komise pro výpočetní metody uskutečnila pouze jedinou schůzi, schvaluje se její zrušení.

Dr.Sychra podal zprávu o XX.CSI a 7.ICAS. Pořádání kolokvia bylo schváleno květnovým zasedáním sekretariátu ÚV KSČ. Kolokvium bude uspořádáno od 30.8. - 3.9.1977 v Praze a od 4.9. - 7.9. se uskuteční monotematická symposia mimo Prahu. Před kolokviem budou vytištěna abstrakta a do konce roku 1977 sborník plenárních přednášek.

ATOMOVÁ SEKCE

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiálov

IV.výběrový seminář o emisní spektrochemii byl uspořádán ve dnech 26. - 31.ledna 1976 v Košických Hamrech. Seminář byl uspořádán ve spolupráci s košickou pobočkou Slovenské chemické společnosti.

Jednání semináře bylo zaměřené na problémy spektrochemické analýzy nevodivých materiálov metodami optické emisní a absorpční spektroskopie, zvláště však na optimalizaci podmínek stanovení stopových prvků, charakterizaci plazmy pomocí teploty i na objektivní statistické zhodnocení.

Byly předneseny přednášky :

E. P l š k o , Geologický ústav PFUK, Bratislava :
Zdroje žiarenia v atómovej spektrochemii.

Přednáška sa zaoberá osobitne zdrojmi žiarenia používanými na priame budenie spektier tuhých vzoriek. Opisujú a hodnotia sa nové zdroje, ako aj zdroje málo používané, včetne zdroja umožňujúceho selektívne budenie niektorých spektrálnych čiar.

Přednáška je venovaná najmä všeobecným aspektom klasických zdrojov žiarenia (oblúku a iskry) avšak podáva sa i opis vplyvu radiálneho putovania výboja na správnosť spektro-

chemických výsledkov. Atómizácia zložiek vzorky sa diskutuje ako pre prípad diskontinuitných tak i kontinuálnych spôsobov vnášania vzorky do výboja, pričom sa hodnotí vplyv rôznych reakcií prebiehajúcich vo výbojovom priestore z hľadiska dosiahnutejných analytických parametrov.

M. M a t h e r n y , katedra chémie HF VŠT, Košice :
Korekcia na pozadie.

Úvodom sa definuje pojem štatistického pozadia a pozadia so štruktúrou. Diskutujú sa príčiny vzniku oboch druhov pozadi a hlavné podiel fotografickej emulzie, ako aj jej stavu na vytváraní štatistického pozadia.

V ďalšej časti sa na základe experimentov diskutuje problém korelácie hodnôt intenzít pozadi s hodnotou tzv. vrchlovej intenzity spektrálnej čiary. Dokazuje sa, že u štatistických pozadi sa zmena hodnoty korelačného koeficientu a aj ortogonálneho regresného koeficientu neriadí žiadnou zákonitosťou. Ak je sčernanie pozadia $S_U < 0,15$, je korelácia spravidla veľmi nízka, prípadne sa dosahujú i hodnoty korelačných koeficientov rovných nule. Ak je ale $S_U > 0,15$, resp. $S_U \approx 0,183$ hodnota korelačného koeficientu sa zvýši ($r = 0,90$) a v týchto prípadoch je prípustné použiť hodnoty Y_U za porovnávacie miesto hodnôt Y_R .

Uplatnenie korekcie intenzít spektrálnych čiar na intenzitu pozadia je zvlášť dôležité pri konštrukcii analytických kalibračných priamok. Treba rozlišovať medzi štyrmi prípadmi; a to keď sa vôbec neuskutočňuje korekcia na pozadie ($\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_{R,L+U}$), keď sa uskutočňuje korekcia iba u jednej z dvojice čiar ($\Delta Y = Y_X - Y_{R,L+U}$, resp.

$\Delta Y = Y_{L+U} - Y_R$) a nakoniec prípad, keď sa korigujú obidve čiary ($\Delta Y = Y_X - Y_R$). Bez experimentálneho overenia nie je možné dopredu jednoznačne predpokladať, ktorý z uvedených štyroch spôsobov získania ΔY - hodnôt je optimálny pre konštrukciu analytických kalibračných priamok. Pre voľbu spôsobu získania Y - hodnôt sa osvedčila metóda kombinovanej korelačno-regresnej analýzy, menovite technika rozptylového diagramu.

Pre tento účel je nutné pre analytickú dvojicu $Me_X - Me_R$ spočítať štyri rozptylové diagramy a to z nasledovne upravených matrixov :

1. $\{Y_{X,L+U_1} ; Y_{R,L+U_1}\}$
2. $\{Y_{X,i} ; Y_{R,L+U_1}\}$
3. $\{Y_{X,i} ; Y_{R,i}\}$
4. $\{Y_{X,L+U_1} ; Y_{R,i}\}$

pričom koncentrácia analytického prvku c_{X_i} musí sa nachádzať približne v strede rozpätia hodnôt $\langle \log C_{X,\min} ; \log C_{X,\max} \rangle$.

Sledovaním zmien hodnôt štandardných odchýlok s_{Y_X} , s_{Y_R} , $s_{Y_X Y_R}$ a $s_{\Delta Y}$, prípadne i hodnôt regresných koeficientov w_{orth} , w_X a w_R je možno získať spoľahlivé údaje o správnosti voľby miesta merania hodnoty sčernania pozadia S_U a čiastočne i informáciu o pravdepodobnom optimálnom výbere spôsobu získania ΔY - hodnot.

Definitívna a objektívna voľba spôsobu uplatnenia korekcie na pozadie si vyžaduje skonštruovanie štyroch analytických priamok pre tú istú analytickú dvojicu spektrálnych čiar a to tak, aby sa rešpektovali štyri možné spôsoby získania ΔY - hodnot. Záverečná voľba optimálnej analytickej kalibračnej priamky sa potom opiera o sled štatistických testov hodnôt parametrov analytických kalibračných priamok. Nutnou podmienkou je pri tom záporný výsledok testu $r = 0$ a kladný výsledok testu linearity. Vylučujúcou podmienkou (iba pre čiary s atómovým charakterom) je testom potvrdený prípad $B_X > 1$. Za optimálnu analytickú kalibračnú priamku je treba považovať tú, u ktorej sa za pomerne najvyššej hodnoty relatívnej citlivosti ($B_X = 1$) dosahujú najlepšie hodnoty relatívnej presnosti kalibrácie, resp. hodnoty relatívnych presností koncentračného stanovenia.

J. K u b o v á , Geologický ústav UK, Bratislava :
Príčiny pôsobiace na rozloženie chýb v spektrochemickej analýze.

Na základe štúdia experimentálne zistených rozložení hodnôt logaritmu intenzity (Y) analytickej spektrálnej čiary

a čiary porovnávacieho prvku sa overilo, že i napriek ich nie normálnemu charakteru sa pri podobnom type ich nesúmerného rozloženia dostáva pre rozptyl ich rozdielov (ΔY) rozloženie blízke normálnemu. Uvedená okolnosť vedie potom ku lognormálnemu rozloženiu hodnôt koncentrácie stanovených spektrochemickou metódou za použitia vnútorného porovnávacieho prvku.

K. E c k s c h l a g e r , Ústav anorganické chemie
ČSAV, Řež u Prahy : Informační efektivita spektrochemické analýzy.

Informační vlastnosti analytických výsledků a metod je možno lépe, než za použití měr, odvozených pro potřeby sdělovací techniky, vyjádřit pomocí divergenční míry informační obsažnosti

$$(1) I(p, p_0) = \int p(x) \log \frac{p(x)}{p_0(x)} \cdot dx$$

kde $p_0(x)$, $p(x)$ je hustota pravděpodobnosti distribuce před a po analýze. Pro speciální případ výsledků spektrochemické analýzy platí, že potenciální informační obsažnost je dána vztahem

$$(2) I(p, p_0)_{sp} = \frac{z_{\max} - z_{\min}}{\Delta z} \cdot \text{ld} \left\{ \frac{\sqrt{n}}{z_{s_{rel}} t_{\alpha, \nu}} \cdot \ln \frac{y_{\max}}{y_{\min}} \right\}$$

kde $z_{\max, \min}$ je vlnová délka registrovaná přístrojem,

Δz je minimálně rozlišitelná diference vlnových délek, n - počet paralelních stanovení, $t_{\alpha, \nu}$ - kritická hodnota dle Studentova kritéria, s_{rel} - relativní směrodatná odchylka a y - označuje intenzitu měřené čáry.

Rentabilita spektrochemie jakožto analytické metodiky je dána vztahem

$$(3) R(p, p_0) = \frac{1}{\tau} \cdot I(p, p_0)_{sp}$$

kde τ jsou náklady. Je zřejmé, že nejrentabilněji získáváme informace o složení analyzovaného vzorku za těchto podmínek :

- 1) Stanovíme více prvků současně
- 2) Pracujeme za podmínek kdy poměr \sqrt{n}/τ je maximální

3) y_{\min} a Δ_z jsou minimální

Hodnotu s_{rel} můžeme zpravidla ovlivnit jen nepatrně; je však výhodné, je-li malá.

J. Š t e f a n e c , B. S í l e š , katedra analytickej chemie chemicko-technologické fakulty SVŠT, Bratislava : Štatistické zhodnotenie budiacich podmienok pre spektrochemickú analýzu niektorých prvkov v horninách na báze silikátov pri buzení z krátera uhlíkovej elektródy a metódou budenia podľa Noara.

Uskutočnilo sa vzájomné porovnanie výsledkov získaných pri hodnotení budiacich podmienok pri buzení emisných spektier na báze silikátov v oblúku podľa Noara a z grafitovej elektródy v oblúku s klasickým usporiadaním.

Na základe štatistického vyhodnotenia získaných výsledkov pre rozptylové diagramy modelových vzoriek a štatistických údajov pre analytické kalibračné krivky, zostrojené z prirodzených štandardov pre stanovenie Mo, V a Mn, sa sledovalo zhodnotenie metódy uvádzania vzorky do elektrického výboja i vlastnosti použitých budiacich zdrojov. Z výsledkov matematicko-štatistického vyhodnotenia vyplýva, že v konkrétnom prípade metóda celulózovej pastilky poskytovala všeobecne pri všetkých budiacich zdrojoch v porovnaní s klasickým usporiadaním lepšie výsledky. Ak sa hodnotil zvlášť každý zdroj súčasne vo vzťahu k spôsobu uvádzania vzorky do výboja ukázalo sa, že najlepšie parametre čo do citlivosti a reprodukovateľnosti možno dosiahnuť s jednosmerným oblúkom s anodickým zapojením pre prípady stanovenia uvedených prvkov a prvkov s podobným fyzikálno-chemickým chovaním.

J. R í š o v á , katedra analytickej chemie CHTF SVŠT, Bratislava : Problémy spektrochemickej analýzy stopových prvkoch v látkach biologickej povahy.

Spektrochemická analýza stopových prvkov v látkach biologickeho povodu až na ojedinelé prípady vždy vyžaduje pred analýzou rozklad, alebo oddelenie biologickej časti vzorky od

stanovených prvkov. Tento rozklad a separácia je často správaná značnými ťažkosťami, ktoré súvisia jednak s chemickou skladbou biologického materiálu, jednak s možnosťami kontaminácie vzorky počas mineralizácie, alebo separácie, nečistotami, ktoré sa do vzorky môžu dostať z chemikálií používaných k mineralizácii, alebo z prostredia ktorých rozklad, alebo separácia sa robí. Ďalšia ťažkosť spočíva v zostave štandardov.

V prednáške sa diskutujú jednotlivé problémy, ktoré sa vyskytujú pri spektrochemickej analýze stop kovových a nekovových prvkov v takovýchto materiáloch. Uvádzajú sa jednotlivé spôsoby mineralizácie ich výhody a nevýhody pre spektrochemickú analýzu stopových množstiev, uvádzajú sa ťažkosti vyskytujúce sa pri zostavovaní štandardov, pri jednotlivých spôsoboch mineralizácie, alebo oddelenia biologickej látky od stanovovaného kovového, alebo nekovového prvku.

E. P l š k o , Geologický ústav UK, Bratislava : Možnosti merania teploty zdrojov žiarenia používaných v spektrochemickej analýze.

V práci sa hodnotia podmienky termickej rovnováhy splnením rozloženia rýchlosti častíc podľa Maxwelllovej rovnice, obsadenia vzbudených atómov v súhlase s Boltzmannovým vzťahom, ionizácie opisateľnej Sahovou rovnicou a vzťahom medzi ne-disociovanými a disociovanými časticami charakterizovaným rovnovážnou konštantou. Rovnosť príslušných teplôt plynu elektrónov, ionizácie a budenia potom svedčí o termickej rovnováhe. Táto však je splnená zvyčajne len lokálne.

V ďalšej časti sa sledovala možnosť stanovenia ako časového tak i priestorového rozloženia teploty a prebrali sa princípy v súčasnej dobe najpoužívanejších postupov na meranie teploty :

1. Metóda obrátenia spektrálnych čiar
2. Metóda relatívnej žiarivosti spektrálnych čiar
3. Metóda absorpcie
4. Metóda Fowlera - Larenza
5. Bartelsova metóda

6. Stanovenie teploty z Dopplerovho rozšírenia čiar
7. Metóda využívajúca Thompsonov profil
8. Metóda rekombinačného žiarenia
9. Stanovenie teploty z hustoty nabitých častíc
10. Stanovenie teploty pomocou hustoty plynu (interferometrické a tieňové postupy)
11. Stanovenie teploty dynamickým termočlánkom.

Každý z uvedených postupov bol kriticky zhodnotený čo do použiteľnosti a spoľahlivosti ním dosiahnutých výsledkov.

E. K r a k o v s k á , katedra chemie HF VŠT, Košice :
Zmena hodnôt teploty plazmy v závislosti na fáze výboja.

Boli sledované hodnoty teploty plazmy Ornsteinovou dvojčiarovou metódou jednak klasickou spektrografickou technikou a jednak technikou časového rozkladu. Ako vzorka slúžila matrix MgO, pričom buď bolo realizované oblúkom striedavého prúdu za anodickej polarizácie nosnej elektródy 50 a 25 z/s. Ako termometrické čiary boli použité čiary Mg 333,7 a 278,3 nm a čiary Zn 307,2 a 307,6 nm, pričom Zn sa do matrix primiešal ako ZnO v množstve 6 %. Vždy sa získali hodnoty teplot vyššie pri buďení s 25 z/s a za použitia Zn ako termometrického prvku. Hodnoty štandardných odchýlok hodnôt teplot boli vždy vyššie u údajov získaných na základe čiar Mg a boli 3, až 5 krát vyššie ako u údajov získaných pomocou čiar Zn.

M. M a t h e r n y , katedra chemie HF VŠT, Košice :
Význam merania hodnôt teploty plazmy pri buďení v oblúku striedavého prúdu.

Výskumy spektrochemických vlastností oblúka striedavého prúdu dokázali, že v 1 ms horenia oblúka sú fluktuácie intenzít mimoriadne vysoké. Súčasne sa dokázalo, že v tejto časovej perióde sa na hodnote plazmy výrazne prejaví vplyv zapáľujúcej vysokonapäťovej vysokofrekvenčnej iskry. V ďalšej dobe horenia, od 1 ms do cca 4,6 ms, do doby zhášania oblúka teplota plazmy sa výrazne nemení. Toto je dôkazom, že aj u oblúkového výboja možno v rámci 5 ms doby horenia počítať s dostave-

ním sa kvazirovnovážného stavu, ktorý je podmienkou pre meranie hodnoty teploty dvojčiarovou metódou.

Ďalšie výskumy vykonané bez použitia časového rozkladu dokázali, že hodnota teploty plazmy podstatne závisí od použitia termometrického prvku a čiastočne i od charakteru použitej čiary. Vyskúšali sa tri termometrické prvky Zn, Fe a Mg. Rozdiely v nameraných hodnotách klesali v poradí od hodnôt získaných za pomoci Zn-čiar až k hodnotám získaným za pomoci Mg-čiar. Táto skutočnosť dokazuje, že dvojčiarovou metódou získané hodnoty teploty plazmy zďaleka nemajú absolútny význam. Možno ich teda použiť výhradne ako informatívne údaje pri vzájomnom porovnaní viacerých metód, ale len vtedy, ak sa používa totožná dvojica spektrálnych čiar. Použitie hodnôt teploty plazmy na matematickú korekciu spektrometrického matrixefektu je možné len v úplne presne ohraničených prípadoch a to ak sa korigujú čiary toho prvku, ktorý sa použil práve za termometrický.

Ž. R y b á r o v á , katedra chemie HF VŠT, Košice :
Sledovanie vyparovania zložiek a radiálneho rozloženia teploty pri buďení MgO matrixu oblúkom jednosmerného prúdu.

V práci sa sledovalo vyparovanie niektorých zložiek tureckého magnezitu - SiO_2 , CaO a Fe_2O_3 ako aj k nemu pridaných kysličníkov, ktorých prvky slúžili na stanovenie teploty a elektrónového tlaku - ZnO a BeO vo vzťahu k MgO.

Súčasne sa počas vyparovania sledovala teplota. Vzorka sa riedila 1 : 9 s grafitovým práškom a bola buďená jednosmerným oblúkom o intenzite 7 A raz s katodickej a raz s anodickej polaritou nosnej elektródy. Za účelom posúdenia vplyvu tvaru nosnej elektródy a chladenia sa použili elektródy SU 304 bez chladenia aj s chladením, ďalej chladené elektródy SU 339, SU 302 a SU 310 a boli porovnávané vzťahové krivky.

Keďže teploty namerané počas vyparovania poskytovali iba priemerné hodnoty, bolo pri použití elektródy SU 304 bez chladenia a katodickej polarite urobené radiálne rozloženie teploty za pomoci kremenného Doweého hranola. Pre časový úsek

2 - 3 sekundy horenia oblúka bol stanovený pokles teploty od osi smerom k okrajom vo vzdialenosti 2,6 mm približne $750,0^{\circ}\text{K}$ a pre 4 - 5 sekundu horenia oblúka približne 930°K .

Stanovené teploty počas vyparovania boli závislé od toho ako sa vápnik dostával do plazmy v dôsledku rozdielneho zahriatia nosnej elektródy pri katodickej a anodickej polarite.

V. K a p i č k a , katedra fyzikální elektroniky UJEP, Brno : Měření vysokých teplot v plazmatu vf výbojů.

Ve fyzice plazmatu se zjišťuje experimentálně celá řada parametrů, z kterých je možno usuzovat na fyzikální podmínky, za nichž výboje hoří (např. teplota výboje, koncentrace nabítených částic, koncentrace nabuzených atomů, srážková frekvence).

Teplotu lze určovat mnoha metodami, obvykle za předpokladu termodynamické rovnováhy, nebo lokální termodynamické rovnováhy. Nejznámější optické nebo spektrální metody určují :

- teplotu nabuzení z relativních nebo absolutních intenzit spektrálních čar,
- teplotu rotační a vibrační - z intenzit rotačního nebo vibračního spektra molekul,
- teplotu neutrálních částic z interferometrických měření na Machově interferometru, seřizeném na monochromatické světlo,
- teplotu neutrálních atomů, případně iontů z rozšíření spektrálních čar Dopplerovým jevem.

U prvních dvou metod je nutno znát pravděpodobnosti přechodu čar statistické váhy jednotlivých energetických stavů a navíc intenzitní faktory a příslušná kvantová čísla jednotlivých přechodů u molekulového spektra. Při použití Machova interferometru, hoří-li výboj ve vzduchu, je možno určovat teplotu asi do 2800°K - a to i radiální rozdělení teploty, tj. teplotu v různých místech výboje. Předpokládá se přitom válcová symetrie výboje. U metody určující teplotu z Dopplerova jevu je nutno používat přístroje s vysokou rozlišovací schopností, nejčastěji interferometry Fabry-Perot.

Výsledky, získané spektrálními metodami bývají ve fy-

zice plazmatu často doplňovány jinými měřeními, např. mikrovlnnými.

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický, Praha : Měření teploty "píkovou" absorpcí dvou čar.

Všechny metody měření teploty pomocí dvou čar (emisních i absorpčních) jsou založeny na určení populace dvou různých energetických stavů (E_1, E_2). Při termické rovnováze pak platí

$$(1) \quad T = \frac{1}{k} \frac{E_2 - E_1}{\ln n_1/n_2}$$

Pro nehomogenní plasma je změřená efektivní teplota definována vztahem

$$\exp - \left[E_1 - E_2/k T_{\text{ef}} \right] \equiv \frac{\int_0^l u_0(x) \exp - [E_1/kT(x)] dx}{\int_0^l u_0(x) \exp - [E_2/kT(x)] dx}$$

kde $u_0(x)$ a $T(x)$ je rozdělení koncentrace atomů a teploty v nehomogenním plazmatu podél dráhy $0 - l$ měřeného paprsku.

Dosazením vztahu mezi u a absorbcí měřenou v maximu čáry do (1) dostaneme při vhodné volbě termometrického páru jednoduché výrazy

$$T_{\text{ef}} = 2143 / \ln \left[4,9 A_1/A_2 \right] \quad \text{pro měření čar Sn 2863 a Sn 2840 \AA}$$

$$\text{a } T_{\text{ef}} = 4330 / \ln \left[9,22 A_1/A_2 \right] \quad \text{pro čáry Fe 3720 a Fe 3581 \AA}$$

Tento způsob měření teploty byl použit při interpretaci pochodů v absorpční trubici s vodíko-vzduchovým plamenem.

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický, Praha : Stanovení stopových prvků v geologických materiálech - současný stav a perspektivy.

Současný stav byl charakterizován na základě kompilací analytických dat stopových prvků ve standardních referenčních materiálech (SRM) hornin. V průběhu posledních 15 ti let vykazují jednotlivé kompilace zřetelný odklon nejen od kolocrimetrie,

polarografie, ale i optické emisní spektroskopie (OES) ve prospěch AAS, rtg fluorescenční spektrometrie a zejména pak aktivní analýzy a hmotové spektrometrie. V této řadě roste přibližně i přesnost a správnost stanovení. OES však zůstává nejekonomičtější a nejproduktivnější metodou. Zvýšení přesnosti a správnosti OES lze očekávat nasazením plasmových výbojů pracujících roztokovou technikou buď ve spojení s mnohakanalovými spektrometry s fotoelektrickou detekcí. Variabilitu potřebnou pro nasazení v menších laboratořích může zajistit programovatelný monochromátor řízený mikropočítačem, který ovládá krokovací mechanismus mřížky a současně provádí vyhodnocování.

V. S t r e š k o , Geologický ústav UK, Bratislava : Stanovenie mikroprvkov v galenitoch atómovou absorpčnou spektrometriou za použitia rôznych spôsobov rozkladu.

Rozpúšťanie galenitov často spôsobuje problémy, ktoré pri stanovení mikroprvkov vedú k nedostatočne správnym a presným výsledkom. Príčinou býva jednak neúplný rozklad neodseparovaných minerálov a jednak takmer vždy vznikajúci síran resp. chlorid olovnatý, ktorý do určitej miery môže adsorbovať v roztoku prítomné ióny. V predloženej práci, na štandardnom referenčnom materiáli galenitu GF - 1, boli preskúšané niektoré spôsoby rozkladu. Pomocou atómovej absorpčnej plameňovej spektrometrie boli stanovené nasledovné prvky : striebro, meď, železo, mangán, antimon a zinok. Získané hodnoty pre tieto prvky boli graficky znázornené a pri použitých rozkladoch vzájomne a s doporučenou hodnotou porovnané.

Pretože práca bola robená za účelom geochemického štúdia galenitov, boli dosiahnuté hodnoty dané do súvisu i s ich väzbou na jednotlivé minerály. Ukázalo sa, že týmto spôsobom získané výsledky môžu prispieť k riešeniu otázok spôsobov vystupovania sledovaných prvkov súčasne sa vyskytujúcich mineráloch.

E. R e i t z n e r o v á , laboratoř neželezných kovů hutnické fakulty VŠT, Košice : Stanovenie vedľajších prvkov v Al - zliatinách.

Pb a Sn sa stanovovali v koncentračných rozsahoch od 3 - 15 %. Merania sa robili na prístroji Perkin - Elmer typ 306 A. Použil sa acetylén vzduchový plameň a vlnová dĺžka pre Sn - 224,6 nm a Pb - 283,3 nm. Skonštruovali sa analytické kalibračné priamky a sledoval sa vplyv Al - matrixu na smernicu týchto priamok. Na preloženie analytickej kalibračnej priamky postačuje použitie porovnávací roztok Sn $100 \mu\text{g.ml}^{-1}$ a Pb $10 \mu\text{g.ml}^{-1}$ bez prídavku Al.

Fe, Mn, Mg v Al - zliatinách za prítomnosti Ti a Si sa nachádzali v týchto koncentračných rozsahoch : Fe 0,1 - 0,6%; Mg 0,2 - 1,5 %; Mn 0,2 - 1,5 %; Ti 0,1 - 0,3 %; Si 0,3 - 2,0 %. Skonštruovali sa analytické kalibračné priamky Fe, Mn a Mg bez a po pridaní AlCl_3 . Sledoval sa vplyv obsahu Si a Ti na absorbanciu Fe a Mn a u horčička aj obsahu Fe a Mn na jeho absorbanciu a to v takých koncentračných rozsahoch, aké boli predpokladané v analytických vzorkách.

Použil sa acetylén vzduchový plameň a vlnová dĺžka pre Mg - 285,2 nm; Fe - 248,3 nm; a Mn - 279,5 nm. Porovnávací roztok na stanovenie Mg sa namiešal z komponentov s nasledovnou koncentračnou skladbou $0,25 \mu\text{g.ml}^{-1}$ Mg; $0,50 \mu\text{g.ml}^{-1}$ Si; $0,50 \mu\text{g.ml}^{-1}$ Mn; $0,10 \mu\text{g.ml}^{-1}$ Ti; $0,20 \mu\text{g.ml}^{-1}$ Fe a $50 \mu\text{g.ml}^{-1}$ Al.

Štandardné odchýlky a relatívne presnosti koncentračného stanovenia Mg, Fe a Mn boli vzhľadom na predom vymedzenú toleranciu metódy vyhovujúce.

A. R u s ň á k o v á , Výskumný ústav hutníckej keramiky, Bratislava : Využitie metódy AAS pre analýzu vysokokremičitých, vysokohlinitých a hlinítokremičitých žiaruvzdorných materiálov.

Pre vyššie uvedené analyzované materiály sa overovali niektoré, v súvislosti s metódou AAS najvhodnejšie spôsoby rozkladu, ako sú : rozklady za použitia zvýšeného tlaku v niekto-

rých minerálních kyselinách a ich zmesiach (HF, HCl, H₂SO₄) a z rozkladov tavením, alkalické tavenie s hydroxidom sodným, tetraboritanom dvojsodným a lítium borátni.

Obsahom referátu bolo poukázať za najúčinnější spôsob rozkladu vzorky pre tú, ktorú skupinu materiálov a vypracovať, pokiaľ možno rýchle a jednoduché postupy na stanovenie niektorých vedľajších komponentov (Al, Si, Ca, Fe, Mg, Na, K), ktoré ovplyňujú výsledné vlastnosti žiaruvzdorných materiálov. Z hlavných komponentov sa uviedla možnosť stanovenia obsahu Al₂O₃, SiO₂ do 60 % hlavne v hlinitokremičitých materiáloch (šamoty, íly, lupky atď.).

Záverom sa uviedli výsledky zo stanovenia jednotlivých komponentov z najmenej dvoch spôsobov rozkladu vzorky pre každú skupinu vyššie uvedených analyzovaných materiálov a zhodnotila sa dosiahnutá presnosť a správnosť stanovenia v závislosti od použitého rozkladu.

M. M á t l , Geologický průzkum, rýmařov : Použití "semikvantitativní" spektrografické metody pro litogeochemickou prospekci.

Příspěvek hodnotí použití tzv. semikvantitativního spektrografického rozboru pro metalometrickou prospekci z výsledků opakovaných interních a externích kontrolních rozborů pro koncentrace Pb, Cu, Zn, Ag, Sn, As a Sb nad mezí postřehu.

a) Přesnost metody jako relativní směrodatná odchylka ve srovnání s RFS práškových vzorků : Pb 25,3 % - 31,3 %;

Zn 11,9 % - 10,5 %; Cu 16,2 % - 20,1 %.

Srovnání s kvantitativní emisní spektrografií :

Ag 15,0 % - 11,0 %; Sn 17,6 % - 11,2 %.

Je překvapující, že s výjimkou (snad) Sn nejsou odchylky statisticky různé.

b) Reprodukovatelnost - stabilita směrodatné odchylky :

Pb 26,3 %, Zn 19 % atd. - poměrně dobrá.

c) Správnost ve srovnání se standardními kvantitativními metodami :

Existuje relace, závislost však vlivem analytických křivek

matricefektu, "třetích" složek, strmosti emulze a dalších faktorů není lineární. Výsledky je možné na základě zjištěné závislosti v mezích chyb korigovat.

d) Dokazatelnost není dostatečná pro Sn, Ag, hlavně však pro Sb, As a Bi.

e) Případné současné stanovení těžce těkavých prvků (Ba, Sr,..) je bez použití pufrů zcela nesprávné, nepřesné a nereprodukovatelné.

Metoda je pro svou levnost, rychlost a nenáročnost vhodná pro litogeochemickou prospekci, jedná-li se o stanovení lehce těkavých prvků v silikátové osnově nepřilíš odlišného petrografického složení, bez větších nároků na dokazatelnost.

K. F l ó r i á n , katedra chemie HF VŠT, Košice : Spolehlivost korelačno regresnej analýzy založenej na hodnotení rozptylových diagramov v emisnej spektrochémii.

Preskúmala sa závislosť najdôležitejších parametrov rozptylových diagramov od zmeny koncentrácie sledovaných prvkov, tvoriacich dvojicu spektrálnych čiar. Zistilo sa, že tak v prípade zmeny koncentrácie analytického prvku, ako aj v prípade zmeny koncentrácie porovnávacieho prvku dochádza k dosť výrazným zmenám v hodnotách najdôležitejších parametrov rozptylových diagramov (korelačný koeficient, ortogonálny regresný koeficient a $s_{\Delta y}$). Zistilo sa, že pozorované zmeny súvisia so zmenami hodnôt rozdielov sčernaní analytickej a porovnávacej spektrálnej čiary, pričom najvýhodnejšie výsledky sa dosahujú v prípadoch, kedy sčernania analytických a porovnávacích čiar sú viac-menej rovnaké.

Za účelom overenia tohto tvrdenia sa preskúmali rozptylové diagramy, konštruované pre totožnú dvojicu spektrálnych čiar pri totožnej koncentrácii analytického a porovnávacieho prvku, pričom zmena sledovaných sčernaní analytických a porovnávacích spektrálnych čiar sa dosiahla použitím údajov z rôznych stupňov 6° filtra. Získané výsledky v plnej miere potvrdili vyššie uvedené tvrdenia, na základe čoho je možné konštatovať, že za účelom získania spoľahlivých výpovedí ko-

relačno-regresnej analýzy je nutné uskutočňovať komfrontovanie pomocou rozptylových diagramov pri viacerých koncentráciách sledovaných prvkov.

N. P l i e š o v s k á , katedra chémie HF VŠT,

Košice : Spektrochemické vlastnosti stredonapätového iskrového výboja.

Team pracovníkov sa zaoberal komplexným zhodnotením spektrochemických vlastností stredonapätového iskrového výboja a porovnával ho s výsledkami dosiahnutými pri buzení tých istých MgO matrixov oblúkom striedavého a jednosmerného prúdu. Sledovalo sa šesť odlišných typov buzenia, ktoré sa vytvorili mením polaritu elektród (\pm , + a -) a počtu zápalov za časovú jednotku (100/sek a 50/sek), pri zachovaní ostatných elektrických parametrov buzenia na konštantnej hodnote.

Pri štúdiu stredonapätového iskrového výboja sa porovnávali dva typy prívodu vzorky do plazmy a to diskontinuálny spôsob za použitia odparenia z vrtania grafitovej nosnej elektródy a kontinuálny spôsob za použitia medených presypových elektród. Pri štúdiu oblúka striedavého prúdu vzorky sa vnášali do plazmy z vrtania elektródy a pre dokreslenie sa porovnávali s kontinuálnym spôsobom vnášania vzorky do oblúkového výboja podľa Rusanova.

Komplexné zhodnocovanie spektrochemických vlastností pozostávalo z troch samostatných častí :

1. Za použitia metódy rozptylových diagramov sa pre vzorku pálenej magnézie s obsahom cca 85 % MgO vybrali optimálne dvojice spektrálnych čiar analytických prvkov Al, Ca, Fe a Si a Co-porovňavacieho prvku.
2. Za použitia zvolených optimálnych dvojíc spektrálnych čiar sa preskúmal priebeh vyparovacieho procesu pri všetkých sledovaných typoch buzenia za použitia metódy vyparovacích a vzťahových kriviek.
3. Pre zvolené optimálne dvojice spektrálnych čiar sledovaných prvkov boli skonštruované analytické kalibračné priamky.

Na základe komplexného hodnotenia sa dá konštatovať,

že vo väčšine prípadov lepšie výsledky boli dosiahnuté pri použití kontinuálnych metód vnesenia vzorky do výboja.

K. K u b o ň , I. V l a s t n í k o v á , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Chemické a spektrometrické referenční materiály strusek, šamotů, magnezitů a dinasů.

Otázka standardních vzorků má zásadní důležitost při spektrografické a spektrometrické analýze. Neuspokojivou situací řešili ve VZÚ NHKG vlastní výrobou chemických a spektrometrických referenčních materiálů strusek, šamotů, magnezitů a dinasů. Výzkum vlastností uvedených materiálů z hlediska zpracování základních materiálů byl zaměřen na drcení, mletí a homogenizaci materiálů. Byly použity sedimentační metody, mikroskopické metody a stanovení měrného povrchu, dále zkoušky stárnutí a chemická analýza k ověření spektrochemických vlastností vyrobených referenčních materiálů pro rtg fluorescenční analýzu. Pokračuje ověřování pro spektrografickou a spektrometrickou analýzu. Referenční materiály jsou zároveň čs. analytickými standardními vzorky.

L. K o l l e r , katedra chémie HF VŠT, Košice :

Vplyv pridávaných prvkov na intenzitu spektrálnych čiar.

Zistilo sa, že ľahkoionizovateľné prvky v súlade s literárnymi údajmi znižujú teplotu plazmy, ale ťažkoionizovateľné prvky i keď v malej miere, vplyvajú na zvyšovanie teploty plazmy. Prítomnosť ľahkoionizovateľných prvkov zvyšuje intenzitu atómových spektrálnych čiar prvkov s nízkymi ionizačnými potenciálmi (do 8 eV), ale prítomnosť ťažkoionizovateľných prvkov znižuje intenzitu uvedených spektrálnych čiar už od koncentrácie 0,01 mol pridávaného prvku na 1 liter roztoku. Výnimočné chovanie sa pozorovalo v prípade Mg, ktorý vplýval na zvyšovanie intenzity spektrálnych čiar prvkov s ionizačným potenciálom nad 7 eV a najmä v prípade Na, ktorý vplýval na zvyšovanie intenzity spektrálnych čiar atómov i iónov všetkých sledovaných prvkov. Miera vplyvu bola rozdielna, najmenší vplyv prítomnosti Na sa prejavil u čiar prvkov s najvyšším ionizačným

potenciálom. Prítomnosť Na o koncentrácii $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ umožnila dosiahnutie výhodnejších hodnôt hraníc dôkazu a výhodnejších hodnôt relatívnej presnosti analytického stanovenia sledovaných prvkov.

A. N o v á , Ústřední ústav geologický, Praha :
Zvýšení produktivity práce pomocí automatizace.

Zvýšení produktivity práce provozních laboratoří je možné v současné době pouze cestou automatizace spektrálního analytického procesu, a to buď úplné automatizace nebo pouze automatizace vyhodnocování. Pro kovové materiály stejného složení a stejné prvkové náplně je nejvhodnější úplná automatizace pomocí spektrometrů - kvantometrů, pro nevodivé, zejména pak nerostné materiály proměnlivého složení je výhodnější částečná automatizace. Ponechává nezměněn vlastní spektrochemický postup pro různé materiály až k naexponování desky; ta se pak vyhodnotí pomocí automatického fotometru nebo pomocí digitálního voltmetru a děrovače měřených hodnot, napojených k normálně používanému rychlofotometru. Podobné zařízení je poměrně snadno sestavitelné a nevyžaduje tak vysokých finančních nákladů jako automatický fotometr, nebo dokonce celý kvantometr. Je již běžně používáno v laboratořích ZGI Berlín po dobu dvou let a uspokojivě řeší otázku zvýšení produktivity práce.

H. P r o k o p o v á , Geoindustria n.p., Černošice :
Současný stav a perspektivy laboratoře spektrální analýzy n.p. Geoindustria.

Kvantitativní stanovení hlavních prvků se provádí chemicky, střední obsahy a stopy se stanovují atomovou absorpční spektroskopií. Samostatná jsou střediska rentgenové fluorescenční spektroskopie a výpočetní, s počítačem P 855 M Philips.

Laboratoř emisní spektrální analýzy provádí převážně semikvantitativní stanovení. Je vybavena přístroji PGS 2 a Q 24 s běžnými budíciemi zdroji. Zakázky se týkají vybraných prvků pro účely geochemické prospekce, v 10 % případů je žádána

informace o všech stanovitelných prvcích. Občas přichází i nerudné suroviny a vzorky z problematiky vodních zdrojů (stream sedimenty, odparky z vod). Ojedinele je žádáno kvantitativní stanovení prvků, které nelze provést jinak. Roční přísun vzorků se pohybuje kolem 10.000, což představuje asi 200.000 stanovení.

Opakovatelnost, vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka, činí na přístroji Q 24 u většiny požadovaných prvků asi 20 % (Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn), horší je u As (40 %), u Ba, Sr a Zr je zvolený seriový postup bez pufrů a s nejdelší expozicí 90" nevhodný (75 - 150 %). Správnost je kontrolována pomocí standardů z NDR, Francie a USA, hlavní prvky chemickými analýzami. Osvědčuje se úzká spolupráce se zákazníkem. V současné době se zavádí časově nenáročné formy objektivní kontroly seriového semikvantitativního postupu na každé desce.

Výhledové plány počítají s pronikavým zvýšením produktivity. Vysokofrekvenční budíci zdroje, vyvíjené v současnosti i pro práškové materiály, spolu s multikanálovou televizní detekční technikou dovolí v příštích letech, aby i laboratoř emisní spektroskopie mohla svým vybavením konkurovat ostatním instrumentálními metodám a využívat výpočetního střediska podniku. Akce Československé spektroskopické společnosti a konzultace s jejími předními odborníky umožňují hledání správné orientace.

M. M á t l , Geologický průzkum, Rýmařov : Vliv odběru a úpravy vzorku na analytické výsledky v regionální litogeochemii.

Příspěvek referuje o výsledcích pokusu s odběrem vzorku tzv. horninovou metalometrií, o vlivu homogenizačního zařízení, o aplikaci spektrochemických metod, o chybách při měření s.p.d. stupnicí. Za předpokladu normálního rozložení chyb a koncentrace prvků nad mezí postřehu a nad geochemickým pozadím je terénní odběr vzorku zatížen chybou (relativní směrodatná odchylka) kolem 50 %; analytický proces včetně homogenizace 10 - 31 % podle prvku a použité metody (včetně tzv. semikvantitativní); měření s.p.d. stupnicí 5 - 11 %.

Vliv úpravy vzorku se projevuje nejzřetelněji v kontaminaci složkami úpravárenského zařízení (čelisti drtičů - plášť bubny - mlecí koule - síta). Zvláště markantní je kontaminace wolframem, kobaltem, titanem, železem, uhlíkem, mědí, cínem a fosforem. Nejdůležitější závěry z přednášky :

1. Je možné vypočítat, jak velká musí být geochemická anomálie a jaký musí mít prostorový rozsah, aby ji bylo možné danou terénní metodou s určenou spolehlivostí zachytit;
2. Použitá litogeochemická metoda zaručuje při zvolené husté síti odběru získání reprezentativních výsledků výhradně u dostatečně kontrastních a územně dostatečně širokých anomálních koncentrací sledovaných prvků;
3. Systém úpravy vzorku má značný vliv na analytické výsledky; s ohledem na kontaminaci je zapotřebí volit materiál homogenizačního zařízení;
4. Chyba analytické metody (i semikvantitativní) se výrazněji projeví pouze u vzorků zcela sterilních, kde rozptyl v odběru je relativně malý;
5. Chyba měření s.p.d. stupnicí je v doporučeném rozsahu zcela zanedbatelná.

9. pracovní schůze byla uspořádána dne 13. června 1976 v posluchárně VŠT v Košicích.

Schůzi připravil a řídil Ing. Karol Flórián CSc.

Byly předneseny přednášky :

K. Flórián, katedra chemie HF VŠT, Košice :
Možnosti využitia dvojnásobného prechodu lúčov pri mriežkovom spektrografe PGS 2.

Na základe výsledkov, ktoré sa získali štatistickým zhodnotením parametrov kalibračných priamok modelových vzoriek, ako aj výpočtom hodnôt hraníc dôkazu je možné konštatovať, že výhodnejšie výsledky sa síce dosahujú pri práci so špeciálnymi mriežkami pre vyššie poviadky difrakcie, na druhej strane však v tých prípadoch keď tieto nie sú k dispozícii, je možné dosa-

hovať uspokojivé výsledky aj s bežnými typmi mriežok za použitia tzv. dvojnásobného prechodu lúčov. Uvedené tvrdenie bude nutné ešte overiť v podmienkach prevádzkových analýz, aby bolo možné zhodnotiť diskutovanú problematiku aj z hľadiska časovej náročnosti.

L. K o l l e r, katedra chemie HF VŠT, Košice :
Optimalizácia roztokových spektrochemických metód používajúcich kapilárne elektródy.

Vypracovala sa analytická metóda na stanovenie 18 prvkov (Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Sr, Ti, Tl, V, Zn a porovnávací prvok Eu) v roztoku. Transport vzorky do plazmy sa realizoval kapilárnymi elektródami, budenie sa uskutočnilo v oblúku striedavého prúdu a spektrá v oblasti viditeľného elektromagnetického žiarenia sa registrovali pomocou trojhranolového spektrografu DPS (C. Zeiss-Jena) na fotografické dosky ORWO WO-3. Stanovila sa výkonnosť analytickej metódy.

V ďalšej časti práce sa uskutočnila optimalizácia pracovných podmienok, pričom sa sledovali závislosti intenzity spektrálnych čiar

- na čase expozície (vyparovacie krivky)
- od vzdialenosti elektród
- od intenzity budiaceho prúdu
- od koncentrácie voľných kyselín (HCl, MnO_3)
- od koncentrácie pridávaných prvkov (Cs, K, Na, Li, Mg, Ca, Zn)
- od spôsobu expozície
- na výške otvoru medzizobrazovacej clony
- na šírke štrbiny spektrografu

Odborná skupina plamenové spektroskopie

Seminář spojený s praktickým cvičením na nových přístrojích byl uspořádán ve dnech 4. - 5. února 1976 na katedře fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university v Praze. Seminář byl uspořádán ve spolupráci s agenturou Made in publicity a firmou Perkin-Elmer. Dvoudenní seminář měl stejný program po oba dny.

V dopolední části byly předneseny přednášky :

I. Rubeška, Ústřední ústav geologický, Praha :
Model 460 - nový atomový absorpční spektrofotometr se zabudovaným mikropočítačem.

B. W e l z , Bodenseewerk, Perkin-Elmer, NSR :
Přesnost a správnost při bezplamenové atomové absorpční spektrometrii.

B. W e l z , Bodenseewerk, Perkin-Elmer, NSR :
Zvýšení přesnosti a snadnosti obsluhy při použití mikropočítačů v atomové absorpční spektrometrii.

V odpolední části bylo prováděno cvičení na přístrojích. Byly předvedeny tyto přístroje :

Model 370 a bezelektrodové výbojky (Životní prostředí - stanovení Pb v částicích prachu)

Model 460 a PRS - 10 (Analýza ocelí)

Model 420 a HGA 74 a AS 1 (Klinické a biochemické analýzy : stanovení Al v séru)

Model 420 a UP 1 (Petrochemické rozborů : stanovení V v ropě).

Seminář se setkal s velkým zájmem a kladným ohlasem účastníků, protože byla předvedena nejmodernější a špičková technika v oboru atomové absorpční spektrometrie a proslaveny hodnotné přednášky na aktuální témata.

3. seminář plamenové spektroskopie na téma : Teoretické základy použití plazmových výbojů pro optickou spektrometrii byl uspořádán ve spolupráci s ČVTS přírodovědecké fakulty UJEP v Brně ve dnech 17. - 21. května 1976 v Karlově. Seminář připravil a řídil Dr. Ivan Rubeška CSc.

Seminář seznámil účastníky se základními fyzikálními vlastnostmi plazmatu a upozornil na stoupající význam plazmových výbojů pro analytické použití.

Byly předneseny přednášky :

V. T r u n e č e k , katedra fyzikální elektroniky PF UJEP, Brno : Plazma jako IV. skupenství hmoty.

Každé skupenství je charakteristické tím, že se snaží udržet svůj stav na úkor změny své vnitřní energie.

Plazma, které je definováno jako silně ionizovaný kvazineutrální plyn, má tuto vlastnost také. Dodáváme-li plazmatu tepelnou energii za účelem zvýšení jeho teploty, zvyšuje se kinetická energie částic, elektronů, atomů, molekul, iontů z nichž je plazma složeno; to způsobí, že počet srážek při kterých nastává excitace, ionizace atomů případně dissociace molekul se zvyšuje. Teplota plazmatu jako celku se proto mění velmi málo, neboť přivedená energie se spotřebuje na převedení atomů, molekul a iontů do vyšších energetických stavů, to je na zvýšení vnitřní energie plazmatu. V opačném případě, v chladičím plazmatu se snižuje stupeň ionizace příp. dissociace. Při rekombinaci iontů, případně asociaci dissociovaných molekul uvolňuje se ionizační resp. dissociční energie a tím se ochlazení plazmatu zpomaluje.

Skupenství plynné se změní na plazma působením tepla, tlaku, elektromagnetického záření (světla, rentgenova záření, gama záření), korpuskulárního záření (alfa, beta částic a pod.) nebo elektrického pole. Podle toho rozlišujeme plazma termické, které vzniká při chemických reakcích hoření, plazma ve vysokých vrstvách zemské atmosféry a výbojové plazma.

Dobře měřitelná ionizace plynů vzniká při teplotě kolem 5 000 K a v závislosti na složení plynu až do 10 000 K.

Plamen obyčejného ohně můžeme proto ztěžít považovat za plazma ač se tomuto velmi blíží.

V laboratoři nejčastěji získáváme plazma elektrickým proudem; téměř všechny výbojové dráhy elektrických výbojů jsou tvořeny plazmatem. Výjimku tvoří jen ty výboje nebo části výbojových drah, v nichž není splněna podmínka kvazineutrality.

Studium plazmatu je dnes v popředí zájmu vzhledem k tomu, že je nadějně uskutečnění řízení jaderné fúze při níž by se uvolňovala energie. Za tím účelem je nutné dosáhnouti v plazmatu teploty 100 milionů stupňů a udržeti takové plazma alespoň zlomky sekundy pohromadě. K těmto účelům jsou konstruována nákladná zařízení se silnými magnetickými poli; velmi perspektivní je zařízení Tokamag.

V. T r u n e č e k, katedra fyzikální elektroniky, PF UJEP, Brno : Plazma a jeho základní vlastnosti.

Plazma je složeno ze stejného počtu záporně a kladně nabitých částic; to poskytuje plazmatu dielektrické, diamagnetické, magnetohydrodynamické vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou závislé na složení plazmatu, druhů plynů resp. par případně jejich směsi, z nichž plazma vzniklo, a pak na teplotě a tlaku plazmatu a na vnějších silových polích, v nichž se plazma nachází (elektrické, magnetické a gravitační).

Stav plazmatu můžeme určit když známe jeho mikroparmetry; mezi ně patří koncentrace jednotlivých druhů částic, z nichž je plazma složeno, rychlosti těchto částic, přesněji rozdělovací funkce těchto částic, které udávají kolik částic daného druhu (např. elektronů) je ve velmi malém intervalu rychlosti dv a to pro všechny rychlosti. Další významný mikroparmetr je srážková frekvence, které udává počet srážek za jednotku času. Při tom nutno rozlišovat srážky částic jednoho druhu mezi sebou i s ostatními druhy částic v plazmatu. Při tom třeba rozlišit srážky pružné a nepružné.

Při nepružných srážkách je předává energie mezi částicemi; při tom může nastat excitace nebo ionizace atomů a molekul. I tyto přechody do vyšších energetických stavů nutno roz-

lišit, např. srážky způsobující přechod do metastabilních stavů, dissociační, vibrační rotační apod. Podobně musí být charakterizovány i všechny další procesy v plazmatu příslušnými koeficienty : např. dissociativní rekombinace, attachment, detachment atd.

Pro každý druh částic je třeba sestavit rovnice, v nichž jsou tyto procesy zachyceny včetně změn vyvolaných difuzí a vlivu silových polí. Exaktní řešení takového problému není možné. Proto se postupuje tak, že se vytvoří model plazmatu, v němž pro daný případ jsou zahrnuty dominující procesy.

Kinetická teorie plazmatu vychází z Lorentzova modelu. V tomto modelu se předpokládá, že plazma je složeno pouze z elektronů a neutrálních částic (atomů nebo molekul). Takový model je realizován slabě ionizovaným plazmatem. Vliv kladných iontů lze v tomto plazmatu zanedbat vzhledem k významu elektronů protože jejich pohyblivost je ve srovnání s pohyblivostí velmi malá. Základní rovnice pro studii tohoto plazmatu je Boltzmannova kinetická rovnice.

Řešením Boltzmannovy kinetické rovnice můžeme určit rozdělovací funkci. Pomocí rozdělovací funkce pak můžeme stanovit všechny transportní koeficienty plazmatu, elektrickou a tepelnou vodivost, koeficient difuze, vizkozitu atd.

Teorie silně ionizovaného plazmatu, které je složeno jen z nabitých částic, vychází z Fokker-Planckovy rovnice. Tato rovnice se liší od Boltzmannovy kinetické rovnice srážkovým členem, ve kterém je nutno přihlížet k tomu, že srážející částice na sebe působí svými elektrickými poli na velkou vzdálenost.

V plazmatu s malou koncentrací částic, to je při nízkém tlaku, můžeme srážkový člen zanedbat; teorie tohoto plazmatu vychází z Vlasovovy rovnice.

Existuje ještě celá řada dalších modelů plazmatu. Většina z nich byla vytvořena v astrofyzice např. model lokální termodynamické rovnováhy, parciální lokální termodynamické rovnováhy, koronový model zářících srážek. Rozhodujícím pro použití těchto modelů jsou Boltzmannova rovnice pro populaci

energetických stavů atomů příp. iontů v plazmatu, Sahova rovnice a Planckův zákon.

Některé z těchto modelů mají význam i pro výbojové plazma vedle dalších důležitých modelů (magnetohydrodynamický model, model sněžného pluhu atd.)

V. K a p i č k a , katedra fyzikální elektroniky
PF UJEP, Brno : Optická diagnostika plazmatu.

Metody optické diagnostiky plazmatu mají proti ostatním metodám tu přednost, že nenarušují sledované plazma. Lze jimi určovat : koncentraci atomů v látce (Lomakinův zákon), teplotu plazmatu (z relativních nebo absolutních intenzit, čar nebo z Dopplerova jevu; teplotu možno určovat i ze změny indexu lomu interferometrickými metodami), koncentraci nabitých částic (z rozšíření spektrálních čar), teplotu elektronů a koncentraci elektronů (ze spojitého spektra brzdného záření). Pokud existuje uspořádaný pohyb iontů nebo atomů, lze jej též určit, případně i intenzitu stejnosměrného el. pole i magnetického pole.

Při měření nutno uvážit, je-li plazma opticky tlusté nebo tenké. Nastává-li absorpce záření v plazmatu, lze určovat kromě koncentrace nabuzených atomů na horních hladinách (v případě opticky tenkého výboje) i koncentraci atomů na nižších hladinách.

Výpočty lze určit nejen střední hodnoty měřených veličin, ale i jejich hodnotu v kterémkoliv místě výboje, tj. lze provést radiální určení měřených hodnot.

V současné době se většina metod opírá o měření intenzity záření pomocí fotonásobičů (použití fotografické desky je však v řadě případů i dnes výhodnější).

Š. V e i s , katedra experimentální fyziky PF UK,
Bratislava : Chemické reakcie v plazme.

Predmetom referátu sú chemické reakcie v nízko-
teplotnej plazme. Uvádzajú sa ich prednosti a predovšetkým ich zvláštnosti. Podrobnejšie sa diskutuje vplyv hydrodynamických

faktorov a popisujú sa aj chemické reakcie v podmienkach turbulencie. Patričná pozornosť sa venuje problému konzervovania plazmochemických reakcií a tiež modelovaniu a riadeniu plazmochemických procesov. Podrobnejšie sa vyšetrojú kvázirvnovážne a nerovnovážne plazmochemické reakcie. Pri rovnovážnych procesoch sa uvádza stručne aj spôsob určenia rovnovážneho zloženia, zavádza sa termodynamická pravdepodobnosť chemickej reakcie a popisuje sa kinetika homogenných a heterogenných procesov. V závere sa tiež uvádzajú príklady kvázirvnovážnych a nerovnovážnych chemických reakcií v plazme.

J. J a n ě a , katedra fyzikální elektroniky PF UJEP,
Brno : Procesy v pulsném buzeném plazmatu.

Pulsně buzené plazma je velmi často aplikováno nejen ve spektrální analýze, ale v poslední době zejména v plazmové chemii. Téměř každý plazmový generátor lze upravit tak, aby pracoval v pulsním režimu. Tvar pulzů, délku trvání pulzů a přestávky mezi nimi lze dnes zpravidla bez větších potíží realizovat tak, jak vyžadují podmínky experimentu. Nízko-
teplotní plazma je charakterizováno zejména těmito parametry : teplotou elektronů, teplotou neutrálního plynu (v molekulárních plynech i teplotou rotační a vibrační), elektronovou koncentrací, koncentrací neutrální a metastabilitů, stupněm disociace, intenzitou el. pole atd.

Pulsně buzené plazma skýtá možnost ovlivnění všech parametrů plazmatu v poměrně širokém rozsahu. Na počátku pulsu vzniká zpravidla silně neizotermické plazma (teplota elektronů je vysoká, teplota neutrálního plynu je nízká), které se zpravidla postupně termalizuje, tj. teploty elektronů a neutrální se sblížují. Volbou délky pulsu lze včas přerušit proces termalizace. Včasné přerušování (ukončení) pulsu je v plazmové chemii velmi často nutné k tomu, aby chemickými reakcemi v plazmatu vzniklé produkty nebyly již dále termicky rozkládány. Proto je nutno v těchto případech volit dobu trvání pulsu mnohem menší než činí chemické relaxační časy.

Poněvadž excitační mechanismy ve spektrální analýze,

kinetika chemických reakcí iniciovaných nebo přímo probíhajících v plazmatu závisí na parametrech plazmatu, hraje důležitou roli diagnostika nestacionárních plazmat. Nelze vytvořit universální návod pro diagnostiku všech druhů pulsně buzeného plazmatu. Každý případ vyžaduje poměrně excelentní přístup a dosti širokou znalost problematiky. Na příkladu diagnostiky pulsně buzeného mikrovlnného výbojového plazmatu je ukázáno jakým způsobem lze diagnostiku pulsně buzeného plazmatu provádět. Je rovněž ukázáno na vlivy atomů a molekul excitovaných do metastabilních stavů, které mohou velmi zkreslit výsledky měření.

L. d e G a l a n , Technological University, Delft, Holandsko : Some considerations on the Induction Coupled Plasma.

The Radio Frequency Induction Coupled Plasma in atmospheric argon has become a powerful tool for multi-element analysis of solutions, because it combines high sensitivity and long dynamic range with good precision and accuracy.

Modern, commercial instruments utilize frequencies of 27 MHz and powers of at least 2 kW to avoid the desolvation of the solutions prior to their introduction into the plasma generated in an arrangement of three concentric tubes. The sample introduction remains a weak point. Physical measurements reveal an electron concentration of about 10^{-16} cm^{-3} and temperatures between 3 000 and 10 000°K depending on the type of determination. This shows that the plasma is not in thermal equilibrium. Interference studies show that dissociation is generally complete but volatilization can be slow enough to produce errors in the determination up to 50 %. Detailed explanations are difficult because of the radial inhomogeneity of the plasma.

Practical applications prove the great versatility of the ICP that will be very useful for the analysis of variable solutions from soil, sludge, rocks, alloys, vegetables and, of course, all types of water.

Z. L. S z a b o , Institut of Inorganic and Analytical Chemistry, Budapest, Maďarsko : Chemical reactions in the electrical arc.

The side processes, the chemical reactions in the arc change the state of the electrode surface and the plasma and the composition of the samples. Therefore they change the dependence of the line intensities on the composition of the sample. The chemical reactions in the arc can be divided into four groups according to their sites where they occur.

1. The reactions in the high temperature zone of the plasma are dissociations and recombinations, which influence the power balance of the plasma.
2. The reactions in the lower temperature zone of the plasma partly result in the disturbing background radiation.
3. The electrode surface reactions alter the evaporation of the sample and change the composition of the gas atmosphere. In these reactions similarly to the electrolysis an oxidation tendency on the anode surface and a reduction one on the cathode appear, which promotes the oxidation and inhibits it, respectively.
4. The reactions in the electrode material have an importance at first in the testing of non conducting materials. In these cases the reactions occur between the compounds to be tested and the additives, for example the carbon powder. These reactions also change the evaporation of the samples and the spectral line intensities. For all of these reactions the electrode polarity, the arc current, the burning time of the arc and the chemical reactivity of the reacting partners have great importance.

V. T r u n e ě k , katedra fyzikální elektroniky PF UJEP, Brno : Existují Maxwelllovi démoni ?

Maxwell při svých studiích o rozdělovacích funkcích molekul formuloval myšlenkový pokus, při němž by byly roztříděny rychlé molekuly od pomalých do dvou různých částí; to by umožňovalo konstrukci zařízení, které by dodávalo energii na úkor ochlazování okolního prostředí. Realizace takového zařízení je v rozporu s druhou větou termodynamiky a tedy také

s tím, že nemohou existovat stroje pracující s účinností vyšší než 100 %.

Nutno poznamenat, že tyto závěry o změnách energie a případně entropie plynoucí z termodynamiky a statistické fyziky byly odvozeny pro izolované, uzavřené a konečné systémy s použitím určitých předpokladů. Statistická fyzika zakládá své výpočty na souborech složených z velkého počtu částic. Pro systémy s nevelkým počtem částic nejsou její výsledky vždy aplikovatelné; na příklad Brownův pohyb.

Carnot provedl výpočet maximální účinnosti zařízení pro přeměnu tepelné energie na mechanickou a tento vztah byl zevšeobecněn i na ostatní přeměny energie. V některých případech však jej nelze použít, neboť je třeba přihlídnouti k tomu jak je účinnost zařízení definována. Tak na příklad při termodynamickém topení není při vytápění koupališť technický problém docílit účinnost 700 % a vyšší.

Při přeměně chemické energie na elektrickou v galvanických člancích, u nichž dochází k endoenergetickým změnám na elektrodách, pracují-li tyto články isotermně, pracují s účinností mnohem vyšší než 100 %; např. článek Bugarského. Další podobný příklad je termodynamické kyvadlo, které využívá výparného tepla v nenasyčeném prostředí.

Ve všech těchto případech se přebytek energie nad 100 % získává odebráním tepelné energie, to je ochlazováním okolí; tedy první věta termodynamiky je vždy splněna.

Novější literatura o palivových člancích nepoužívá Carnotem definovanou účinnost, neboť tato pro isotermně pracující systémy nemá smysl.

Těrleckij ve své učebnici statistické fyziky věnoval jednu kapitolu výkladu omezení platnosti klasické termodynamiky; z těchto uveďme systémy, v nichž dochází k interakci mezi částicemi způsobené silným polem velkého dosahu. Na to upozorňuje již Gibbs, že axiomy termodynamiky mohou být narušeny jestliže připustíme gravitační interakci mezi částicemi uvažovaného souboru. Z toho důvodu je zcela oprávněno zavržení názoru o tepelné smrti vesmíru a dnešní gnoseologické teorie vesmíru nemohou být z tohoto hlediska kritizovány.

V laboratorních podmínkách můžeme síly velkého dosahu realizovat magnetickým polem. V elektronovém plynu, který se nachází v tomto poli a který je v termodynamické rovnováze, je hustota toku rovna nule. Avšak výpočet trajektorií elektronů v nehomogenním magnetickém poli ukazuje na vznik směrových toků; tedy v otevřeném systému v Lorentzově plazmatu, které je v interakci s termostatem není vyloučena možnost praktického využití těchto proudů.

Další perspektivní vývoj poskytuje studium otevřených systémů, v nichž nastává nejen výměna hmoty, ale i energie. Takové systémy sleduje Prigogine a jeho škola převážně z hlediska biofyzikálního. V takových systémech změny entropie nejsou v soulase se závěry statistické fyziky izolovaných systémů (např. Bénardova nestabilita, Žabotinského reakce).

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický, Praha : Analytické vlastnosti a analytické aplikace radiofrekvenčního indukčně vázaného plazmového výboje.

V analytice bylo dosud využito plazmatu generovaného stejnosměrným obloukem nebo elektromagnetickým polem radiové frekvence (3 - 55 MHz) či mikrovlnné frekvence (2450 MHz). Výhodou proti klasickým zdrojům je kontinuálnost přívodu vzorku, vyšší prostorová i časová stabilita a tím i vyšší přesnost stanovení, vysoká teplota tj. účinná excitace a nízké pozadí spekter dané převážně brzdným a rekombinačním kontinuem.

V současné době se nejnižší meze postřehu dosahují s radiofrekvenčním redukčně vázaným plazmatem (Induction Coupled Plasma - ICP), které vykazuje i menší rušivé vlivy než mikrovlnné generované plasma. Vysvětlení mechanismu rušivých vlivů není snadné vzhledem k výrazné radiální nehomogenitě plazmatu a podílu netermických excitačních procesů, např. reakcemi



kde Ar^* jsou atomy argonu v metastabilních hladinách s energií 11,55 a 11,72 eV.

Za vhodně zvolených podmínek (příkon, frekvence, rychlost proudění jednotlivých toků argonu, výška měření) jsou in-

terference dány převážně změnou pozadí u analytických čar v důsledku nedokonalé spektrální izolace (rozptýlené záření, duchy mřížky) neboť ICP klade podstatně vyšší nároky na dispersní optickou soustavu než dosud používané zdroje.

Na závěr byly uvedeny aplikace mnohakanálových spektrometrů s ICP zdrojem pro praktické analýzy kovů a slitin, geologických materiálů, odpadních vod, olejů atp.)

J. J u n a , Ústřední ústav geologický, Praha :
Základní prvky vysokofrekvenčních obvodů.

Přednáška byla určena zájemcům o plasmové výboje, kteří nemají specialisované vzdělání v oboru vysokofrekvenční techniky. Podala základní informace o vysokofrekvenčních obvodech a některých náležitostech, které je při práci s nimi nutné respektovat.

V první části přednášky byly probrány vlastnosti rezonančních obvodů a vysvětlen princip oscilátoru. Princip vzniku netlumených oscilací byl vysvětlen na Meissnerově oscilátoru, jako další příklad byl uveden oscilátor Hartleyův. V této části přednášky byl také vysvětlen vznik harmonických kmitočtů.

V druhé části přednášky byly probrány základní principy přenosu vysokofrekvenční energie. Byly vysvětleny pojmy vlnového odpokoaxiálního a dvoudrátového vedení, impendančního přizpůsobení, vznik stojatých vln na vedení, jejich indikace a způsoby jejich potlačení.

Ve třetí části byly probrány způsoby vazby vysokofrekvenčního generátoru na plasmový výboj rezonančním obvodem. V závěru byly popsány některé zkušenosti s použitím krátkovlnného vysílače KRV1 s výkonem 1 kW při buzení plasmového výboje v argonu při atmosferickém tlaku.

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

18. pracovní schůze se uskutečnila ve dnech 11. a 12. února 1976 na fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské v Praze. Schůzi připravil a řídil Ing. Ivan Nedbal CSc.

Byly předneseny přednášky :

A. M o g g r é , EDAX, Holandsko : Principy energiově dispersní spektrometrie.

J. Š v e j c a r , D. J u s t , strojní fakulta VUT, Brno : Zkušenosti s provozem analytického elektronového mikroskopu JEM 100 C/ACID/EDAX.

V. B a l m e r , EDAX, Holandsko : Mikroanalýza v řádkovací elektronové mikroskopii.

Druhý den byl věnován praktické demonstraci systému EDAX, zamontovaného na řádkovacím elektronovém mikroskopu JSM 50A.

19. pracovní schůze se uskutečnila ve dnech 5. a 6. května 1976 v Plzni ve spolupráci se ZP ČVTS ÚVZÚ Škoda o.p. Schůzi připravila a řídila Ing. Drahomíra Čechová.

Byly předneseny přednášky :

D. Č e c h o v á , ÚVZÚ Škoda, Plzeň : Využití elektronové mikroanalýzy při řešení některých materiálůvě-metalurgických problémů.

M. Z e m a n d l , ÚVZÚ Škoda, Plzeň : Možnosti elektronového mikroanalýzátoru JXA - 5A jako řádkovacího elektronového mikroskopu.

M. P a v l í č e k , VZUP Ústav jaderných paliv, Praha - Zbraslav : Analýza mikroheterogenních systémů.

A. R e k , VAAZ, Brno : Měření hloubkových rozdílů na fotografiích SEM.

M. K r ě k , SONP Kladno : Měření prostorové rozlišovací schopnosti na přístroji JSM U3 se systémem EDAX.

A. R e k , VAAZ, Brno : Výtěžkové křivky v řádkovací elektronové mikroskopii.

M. V o l š i n s k ý , Tesla Brno : Nové řádkovací mikroskopy Tesla.

F. Š t o r e k , Výzkumný ústav hutnictví železa, Praha : Seznámení s výsledky dalších kontrolních analýz na energiově dispersních analyzátořech ORTEC a EDAX.

Odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod

Ve dnech 14. až 16. června 1976 se konal ve Žďáru nad Sázavou seminář "Snižování meze stanovitelnosti a eliminace interferencí v aktivační analýze". Spolupořadatelem semináře byla Čs. komise pro atomovou energii. Tematika semináře zahrnovala následující problémy

- chemické separace jako prostředek zvyšování citlivosti stanovení
- způsoby odstraňování rušivého vlivu makrokomponent
- stanovení stop prvků v koncentracích blízkých mezi stanovitelnosti
- nekonvenční způsoby stanovení
- způsoby měření nízkých aktivit

Souhrny z přednesených referátů byly vytištěny ve sborníku IAA 76.

Byly předneseny referáty :

I. O b r u s n í k , J. K u ě c e r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Možnosti snižování meze stanovitelnosti v neutronové aktivační analýze.

M. V o b e c k ý , Izotopová laboratoř biologických ústavů ČSAV, Praha, Z. Ř a n d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Chemické separace jako prostředek zvyšování selektivity a snižování meze stanovitelnosti.

M. C h u d ý , N. P i š í t o v á , P. P o v í n e c , katedra jadrovej fyziky PF UK, Bratislava : Gama spektrometrie nízkých aktivit.

Z. K o s i n g , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Statistický odhad systematických chyb.

J. B e n a d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Nekonvenční metody v instrumentální aktivační analýze.

A. M a š t a l k a , J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Porovnání mezi stanovitelnosti při nedestruktivní analýze s mezemi stanovitelnosti izolovaných prvků (pro Ge(Li) detektor).

S. P o š t a , M. Š i m k o v á , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Separace rušivých komponent matrice v aktivační analýze. Stanovení nečistot v nukleárně čistém zirkonu.

S. R ö h l i n g , V. G. S t a n k o v , J. H o l u š o v á , Výzkumný ústav endokrinologický, Praha : Problematika separace sodíku z biologického materiálu pomocí nového katexu ÚJV.

V. G. S t a n k o v , S. R ö h l i n g , J. H o l u š o v á , Výzkumný ústav endokrinologický, Praha : Problematika separace některých lanthanoidů z biologického materiálu pomocí nového katexu ÚJV.

Z. Ř a n d a , K. K o n e č n ý , J. B e n a d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora , M. V o b e c k ý , Izotopová laboratoř biologických ústavů ČSAV, Praha : Analytické možnosti okamžitého záření gama při reakcích s neutrony v analýze nerostných materiálů.

F. K u k u l a , K. M u d r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Využití zpožděných neutronů při stanovení uranu aktivační analýzou.

J. B e n a d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora:
Tvar píku.

Z. Ř a n d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora :
Použití planárních polovodičových detektorů v aktivační analýze.

P. P o d r a c k ý , V. H e j l , Geologický ústav
ČSAV, Praha : Výpočet doby měření při stanovení poměru aktivit.

J. B a r t o š e k , Geofyzika n.p., Brno : Stanovení
podklarkových obsahů přirozeně radioaktivních prvků v horní-
nách.

Š. Š á r o , katedra jadrovej fyziky PF UK, Bratislava:
Hranice použitelnosti kvapalinovej scintilačnej spektrometrie
alfa.

J. Š i l a r , katedra lékařské fyziky a nukleární
medicíny LHF UK, Praha : Současné požadavky na fotonásobiče
pro koincidenční měření měkkých zářičů beta.

MOLEKULOVÁ SEKCE

Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

9. pracovní schůze se uskutečnila dne 8. dubna 1976
v Ústavu fyzikální metalurgie ČSAV v Brně.
Schůzi řídil Ing. Jozef Sitek CSc.

Byly předneseny přednášky :

S. H a v l í č e k , T. Z e m č í k , Ústav fyzikál-
ní metalurgie ČSAV, Brno : Širokouhý detektor pro odrazové
měření metalografických vzorků.

Obsahem přednášky bylo srovnání obou způsobů měření
mössbauerovských rychlostních spekter : absorpční a rozptylové
metody. Byly uvedeny výhody a nevýhody obou měřicích metod pro
praktické aplikace : geometrické uspořádání, dosažitelná čet-
nost měřených impulsů, obtížnost zpracování spekter a pracnost
získání vhodných vzorků.

Pro zvýšení detekované intensity záření u rozptylové
metody lze s výhodou použít tzv. 2π - detektor, jehož konstruk-
ce byla stručně popsána. Jedná se o toroidální proporcionální
čítač využívající záření odraženého vzorkem do téměř celého po-
loprostoru (prost.úhel $\sim 2\pi$). Rovněž bylo ukázáno experimen-
tální uspořádání při praktickém využívání detektoru.

Provozní zkoušky detektoru ukázaly na nedostatečnou
stabilitu použité plynové náplně (Xe + 10% CH₄) při static-

kém používání detektoru a proto byla za cenu nižší účinnosti použita levnější směs (Ar + 10% CH₄) při trvalém průtoku nebo periodickém proplachování. V tomto režimu již bylo dosaženo přijatelné stability spektra gama, které svým tvarem i polohou zůstává ve stanovené toleranci po celou dobu měření.

V závěru přednášky bylo poukázáno na praktické využití tohoto širokoúhlého detektoru při měření mössbauerovských spekter ⁵⁷Fe v kompaktních vzorcích : austenitické Cr-Ni oceli, kovovém železe a u ocelí ČSN 16431, u kterých byly takto získány příslušné parametry hyperjemné struktury.

R. G r ö n e , I. T ó t h , katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Rýchly jednonábový analyzátor pre Mössbauerovu spektrometriu.

Pri meraní Mössbauerových spektier pomocou rádioaktívnych žiaričov o aktivite okolo $1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ sa vyžadujú elektronické obvody, ktoré aj pri vysokej početnosti impulzov zo scintilačnej sondy zachovávajú kvalitné parametre. Veľmi dôležitým hľadiskom je aj dlhodobá stabilita parametrov a možnosť jednoduchého vymedzenia oblasti meranej energie.

Navrhnutý jednonábový analyzátor pracuje spoľahlivo aj pri početnosti 200 tisíc impulzov za sekundu. Má rozlišovaciu dobu menšiu ako 3 μs pre impulzné páry. Prahovú energiu E a šírku okna ΔE možno regulovať plynule pomocou desaťotáčkových potenciometrov. Výstupy jednonábového analyzátoru sú prispôsobené tak, aby bolo možné nastaviť jeho pracovné parametre pomocou mnohonábového analyzátoru NTA 512. Najdôležitejšie parametre navrhnutého jednonábového analyzátoru : vstupné impulzy kladné od 0,06 do 3,5 V; prahová energia E regulovateľná od 0,06 do 3,4 V; šírka okna ΔE regulovateľná od 0,03 do 1,7 V; výstupné impulzy zápornej amplitúdy 10 V, dĺžky 1 μs , strmosť nábežnej hrany 70 ns; tepelná stabilita lepšia ako $10^{-4} / ^\circ\text{C}$ pre hladinu E a šírku okna ΔE .

T. Z e m č í k , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno, K. R a c l a v s k ý , katedra mineralogie VŠB, Ostrava: Zařízení pro mössbauerovská měření mikroskopických vzorků.

Při měření mössbauerovských spekter malých lunárních částic se ukázalo, že lze získat poměrně kvalitní spektra vzorků o rozměrech desetin mm a hmotách desítek až stovek μg . Vedle problémů stínění a malé četnosti užitečného signálu se jako hlavní potíže při seriových měřeních jeví problém centrování systému zdroj - absorber - detektor. Tento problém byl vyřešen konstrukcí jednocelového držáku vzorků a rozdělením postupu centrování do tří kroků :

1. vycentrování systému zdroj - detektor pomocí slepého držáku s konickým zakončením; který je centrován do vstupního otvoru kuželového olověného stínění proporcionálního detektoru;
 2. zapouzdření vzorku do polyetylenové kapsle o průměru 5 mm;
 3. vycentrování kapsle s částicí v držáku s centrovacím zařízením a výměnnou sadou olověných clonek (pod mikroskopem).
- Pro měření je držák se vzorkem reprodukovatelně upevněn v ose vstupního otvoru detektoru.

Byly prezentovány ukázky naměřených spekter částic z LUNY-16 a LUNY-20 a závěrem předvedena praktická ukázka vzorků a průběhu měření.

I. T ó t h , J. S i t e k , katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Dlhodobá stabilita Mössbauerových spektrometrov.

Dlhodobá stabilita Mössbauerových spektrometrov je dôležitá predovšetkým z hľadiska reprodukovateľnosti výsledkov. Sledovali a porovnávali sme preto stabilitu dvoch spektrometrov fy KFKI v priebehu troch rokov. Vychádzali sme pritom z meraní Mössbauerových spektier na metalickom železe, ktorého spektrum sme aproximovali metódou najmenších štvorcov na počítači. Analýzou výsledkov sme spresnili hodnotu maximálnej rýchlosti pohybu zdroja, pretože sa ukázalo, že existuje rozdiel medzi nastavenou rýchlosťou na spektrometri a určenou z cieľových meraní. Zo sledovania poloh jednotlivých čiar sextetu

metalického železa v priebehu troch rokov vyplynulo, že maximálna rýchlosť sa mení len v rámci vypočítanej chyby. Súčasne sa však v priebehu rýchlosti prejavila malá nelinearita.

Z porovnania výsledkov pre dva spektrometre za spomenuté obdobie troch rokov možno konštatovať, že s 0,5 % chybou sú oba spektrometre stabilné.

Odborná skupina vibrační spektroskopie

1. pracovná schůze se konala dne 27. dubna 1976 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil Dr. Přemysl Klíma CSc.

Byly předneseny přednášky :

M. H o r á k , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : Použití IČ spektroskopie pro identifikaci a strukturní diagnostiku.

Z oblasti identifikace klasických chemických sloučenin je vibrační spektroskopie vytlačována hmotovou spektrometrií. Infračervená a Ramanova spektrometrie si však udržují vyjíměčné postavení při identifikaci sloučenin, které nelze bez rozkladu vpravit do hmotového spektrometru (polymery) či komponent směsí (především rovnovážných), které nelze z těchto směsí izolovat.

Vhodné použití optimální metody, či kombinace metod může dnes dovést k cíli za velmi krátkou dobu a s minimálním úsilím. Vibrační spektroskopie se stále častěji používá ke sledování jemných strukturních zvláštností molekul (isomerní, tautomerní, formy, konformace), vzájemných interakcí molekul, míst a síly interakcí apod.

Hlavním problémem současné spektroskopie je poznání optimálních možností jednotlivých fyzikálních a především spektroskopických metod, a samozřejmě možnost tyto metody používat. rostou nároky na kooperaci jak uvnitř dobře vybavených

pracovišť, tak i mezi pracovišti různé úrovně a tak se zmenšují ztráty tempa a nákladů, které vyplývají z jednostranného používání některé metody.

J. M o r a v e c , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Aplikace kvantitativních měření absorpce v infračervené oblasti.

Pro měření relativních intenzit pásů ν_3 (SO_4^{2-}) vodných suspenzí nascentních sraženin BaSO_4 byla vyvinuta bezkyvetová technika. Nascentní sraženina BaSO_4 se připravovala kontinuálně smísením roztoku Na_2SO_4 a BaCl_2 a vzniklá suspence protékala rámečkem umístěným v měřicím paprsku spektrometru za tvorby dynamického, stále se obnovujícího filmu. Podobně byla měřena spektra roztoků NaClO_4 a Na_2SO_4 , ke kterým se však za účelem udržení stability filmu musela přidávat cca 100 ppm povrchově aktivního činidla.

Měřením intenzity absorpčního pásu $\nu(\text{OH})$ molekuly H_2O u 3420 cm^{-1} se provádí stanovení D_2O ve vysokoprocenních vzorcích těžké vody ($> 99,5 \%$), užívané v jaderném reaktoru. Reprodukovatelnost výsledků je lepší než 0,001 %. Analýza je stejně citlivá a poskytuje prakticky shodné výsledky jako metoda měření hustoty, je však podstatně rychlejší a má minimální zdroje náhodných a systematických chyb.

Byl sledován vliv rozpouštědla (binární směsi polárních a nepolárních rozpouštědel na rozpuštěnou látku (fenol) a určena stechiometrie vznikajících komplexů podle strmosti tzv. disociačních křivek. Bylo dokázáno, že pásy $\nu(\text{OH})$ fenolu ve směsi nepolárních rozpouštědel jsou dublety, a že tedy nepolární rozpouštědlo není vůči rozpuštěné látce inertní, ale že existuje specifická interakce mezi skupinou OH fenolu a molekulami každého z rozpouštědel. Byly získány hodnoty pK pro disociační rovnováhy měřených systémů. Rozpuštěná látka je v roztoku nepolárního rozpouštědla přítomna jako tzv. kolizní komplex rozpuštěná látka - nepolární rozpouštědlo.

Z teplotní závislosti asociační konstanty tvorby komplexů pomocí vodíkové vazby se určuje hodnota ΔH interakce. Tato hodnota pro interakci mezi jediným protondonorem a rozlič-

nými protonakceptory za konstantních exper.podmínek je relativní mírou basicity porovnávané řady sloučenin. Pro tato měření byla zkonstruována aparatura, která umožnila získávat hodnoty ΔH s přesností $\pm 0,1$ Kcal/mol. Teplota, při které byla snímána spektra studovaného ternárního systému byla měřena pomocí termistoru ponořeného do vzorku tak, aby měřil teplotu v těsném sousedství měřícího paprsku. Spektra je třeba měřit při 10 různých teplotách v rozsahu 5 - 50 °C.

Měřením intenzity charakteristického pásu ν_4 CaSO_4 u ~ 670 cm^{-1} byla detekována vynucená isomorfie směsí $\text{CaSO}_4 + \text{BaSO}_4$ (sorbetů na radioaktivní stroncium), zpracovaných tepelně při vysokých teplotách a pak prudce ochlazených. Takto vzniklé pevné roztoky, obsahující do 30 mol.% BaSO_4 měly krystalografickou strukturu CaSO_4 , v koncentrační oblasti 35 - 45 mol.% BaSO_4 měly přechodnou směsnou strukturu a roztoky obsahující nad 50 mol.% BaSO_4 měly jednoznačnou krystalografickou strukturu BaSO_4 .

Měření intenzity pásu ν_4 (SO_4^{2-}) posloužilo též ke stanovení dávky γ -záření, při jejímž překročení docházelo k postupnému rozkladu pevného roztoku $\text{CaSO}_4 + \text{BaSO}_4$ na původní komponenty.

Byla vypracována metoda na analýzu směsi plynných hexafluoridů U, W a Mo, které jsou velmi agresivní a snadno se hydrolyzují. Používá se kyveta z monelové slitiny, s okénky z AgCl. Analytické pásy jsou pásy kombinačních nebo harmonických vibrací.

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

8.pracovní schůze se konala dne 12.května 1976

v n.p. Lachema Brno.

Schůzi řídil Doc.Dr.Ing.Jaro Komenda CSc.

Byly předneseny přednášky :

R. V e t e č n í k , Tesla Brno : Využití NMR spektrometrů Tesla k měření pevných látek.

V úvodu této přednášky byly shrnuty teoretické i experimentální podmínky pro zápis NMR spekter širokých čar.

Dále bylo pojednáno o možnostech využití spektrometrů řady BS 487 (80 MHz, HR) k řešení této problematiky. S minimálními úpravami vysokorozlišovacího NMR přístroje lze provádět zápis spekter ^{19}F pevných vzorků v teplotním intervalu - 100 až + 200 °C. Aplikací širokopásmového adaptoru BP 4878 (panel + sonda) je možné snímat ^1H NMR spektra pevných materiálů bez rušivých vlivů signálu pozadí původní teplotní sondy, ovšem nelze využívat takto upraveného přístroje pro práci při různé teplotě vzorku.

M. N a v r á t i l , Výzkumný ústav makromolekulární chemie, Brno : Krystalinita polymerů metodou širokopásmové NMR spektroskopie.

Širokopásmová NMR spektroskopie aplikovaná v oblasti polymerů slouží především k objasňování pohyblivosti molekulárních mechanismů. Na pohyblivost různých protonových skupin je možné usuzovat ze šířky a tvaru široké čáry. Fyzikálně nehomogenní systém jako je polymer obsahuje obvykle krystalickou a amorfni fázi případně nízkomolekulární příměsí. Rozdílná pohyblivost těchto složek znamená, že spektrální čára se rozděluje na několik složek. Z plochy nejširší složky zodpovědné za krystalickou formu systému lze pak vypočítat stupeň krystalinity polymeru buď grafickou metodou nebo matematickým zpracováním formy NMR signálu.

M. T u r e č k o v á , Tesla Brno : Kvalitativní a kvantitativní analýza pevných vzorků.

Účastníci semináře byli seznámeni s několika pracemi, prováděnými na NMR spektrometrech Tesla - typu BS 487 adaptovanými pro měření pevných vzorků a s možnostmi použití parametrů spektra pro účely kompletní analýzy pevné substance

(šířka čáry, moment druhého řádu, amplituda a plocha signálu). Aplikace této metody spadá např. do oblasti sledování vlhkosti (olejnatosti) nekapalných materiálů, určování typů různě vázaných molekul H_2O v pevném nosiči, měření Knightových posunů pro vodík vázaný v katalyzátorech, vyhodnocení momentu druhého řádu pro čisté kovy (NMR ^{27}Al), studia změn tvaru rez.čáry ^{19}F v závislosti na teplotě měření. Závěrem byla diskutována některá omezení upraveného spektrometru na druhé straně však byla zdůrazněna velká perspektiva NMR spektroskopie širokých čar pro řešení daných problémů pevných materiálů.

Odborná skupina elektronové spektroskopie a fotochemie

5. pracovní schůze byla uspořádána ve dnech 21. - 23. června 1976 ve Velké Úpě.

Schůzi připravil a řídil Ing. Miloš Neprašc CSc.

Byly předneseny přednášky :

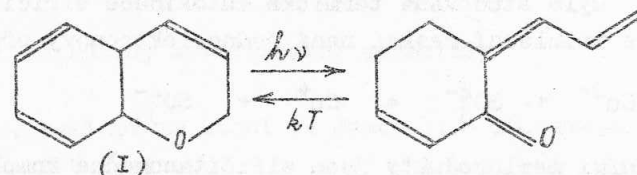
A. Zahradníčková, J. Sedlář, J. Petrůj, Výzkumný ústav makromolekulární chemie, Brno: Vliv 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu na fotolýzu terc.-butylhydroperoxidu.

Byl studován vliv 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu a atmosféry (inertní nebo kyslíkové) na fotolýzu t-butylhydroperoxidu v heptanu světlem vlnové délky 313 nm. Kvantový výtěžek fotolýzy samotného t-butylhydroperoxidu je v kyslíkové atmosféře dvakrát vyšší než v argonové ($3,8 \pm 0,2$; $2 \pm 0,2$) nezávisle na teplotě v rozmezí 294 - 318°K. Kromě rozkladu indukovaného primárními radikály, k němuž dochází v kyslíku i argonu, probíhá v kyslíkové atmosféře i sekundární indukovaný rozklad, způsobený peroxyradikály z rozpouštědla. Tuto druhou reakci je schopn 2,2,6,6-tetramethylpiperidin zcela omezit. Za jeho přítomnosti byly naměřeny stejné kvantové výtěžky úbytku t-butylhydroperoxidu nezávisle na atmosféře ($2 \pm 0,2$).

M. Barta, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha : Fotochromie chromenů a spiropyranů.

Metodou CNDO/2 v aproximaci De 1 Bene-Jaffé byly studovány vlastnosti základního stavu a excitovaných stavů několika substituovaných chromenů (2H-benzopyranů).

Na základě znalosti elektronových struktur byl navržen mechanismus fotochromie chromenů, který je v soulase s experimentálně pozorovanou kinetikou fotochromie a luminiscentními vlastnostmi. Teoreticky byla objasněna účast tripletního stavu při tvorbě otevřených barevných forem s o-chinoidní strukturou z uzavřených forem (I)



Je diskutován také vliv 6-OCH₃ a 6-NO₂ substituentů a polárnosti prostředí na fotochromii a fosforescenci fotochromních molekul. Vliv substituentů se projevuje různou polarizací -O-C₂- vazby, která se heterolyticky štěpí v excitovaných stavech. Ukazuje se, že přítomnost ne vazebných elektronů příznivě ovlivňuje fotochromii chromenů. Efektivnost fotochromního cyklu je vysvětlována specifickými vlastnostmi ne vazebných elektronů, resp. lone-pair elektronů a systému - elektronů.

V. Řehák, katedra technologie organických látek VŠCHT, Pardubice : Dvoukvantová fotochemie.

Na základě zjednodušeného termového schematu polyatomické molekuly a kinetického modelu byly vymezeny možnosti následné absorpce dvou světelných kvant s excitací molekuly do vyšších fotoreaktivních tripletových stavů.

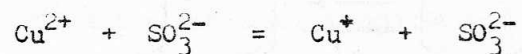
Bylo uvedeno několik příkladů dvoufotonových fotochemických reakcí (fotoionisace, fotodissociace CT komplexů), kde systém absorbuje dva fotony o stejné resp. různé energii za podmínek excitace světelnými zdroji o nízké intenzitě (Hg,

Xe lampy) a pulsní výbojkou či laserem. Stručně byly uvedeny experimentální metody studia dvoukvantových fotoreakcí.

Závěrem bylo zdůrazněno, že v mnohých případech, kdy T_1 stav má poměrně dlouhou životnost (10^{-2} s a delší), mohou dvoukvantové fotoprocesy hrát významnou roli a při studiu charakteristik fosforescencí být i zdrojem chybných měření.

S. L u ň á k , J. V e p ř e k - Š i š k a , Ústav anorganické chemie ČSAV, Praha : Katalytický vliv kovových iontů na termickou a fotochemickou autoxidaci siřičitanu.

Byla studována termická autoxidace siřičitanu a ukázáno, že iniciační reakcí není jednoelektronový přenos :



Reaktivními meziprodukty jsou siřičitanomědné komplexy a prvním krokem reakce je jejich interakce s kyslíkem.

Bylo prokázáno, že fotochemická reakce je, podobně jako termická reakce, stopově katalysovanou reakcí. Katalyticky aktivní jsou už koncentrace $\text{Fe} = 10^{-5}$ M a $\text{Mn} = 10^{-8}$ M. Kvantové výtěžky vzrůstají se zvyšující se koncentrací katalysujících iontů. V souhlase s tím, se zvyšující se koncentrací komplexních činidel (EDTA, EN, TRIEN) klesá rychlost reakce i kvantové výtěžky. Inhibičně účinné jsou u čistých roztoků siřičitanu už koncentrace 10^{-6} M. V nepřítomnosti katalysujících iontů by fotochemická reakce, podobně jako termická reakce, pravděpodobně vůbec neprobíhala. Předpokládá se, že vysoké kvantové výtěžky i urychlující vliv kovových iontů spočívají v fotochemické generaci termického katalysátoru.

KOMISE

Komise pro standardy a referenční materiály

2. seminář se konal ve dnech 7. - 10. června 1976 v hotelu Baba u Pezinoku.

Seminář byl zaměřen na výměnu nejnovějších poznatků z oboru referenčních materiálů, a to jak z aspektů obecných (teoretické studie, organizační a technicko-právní otázky) tak i z hlediska přípravy použití a hodnocení konkrétních referenčních materiálů.

Seminář řídil Ing. Karel Bičovský.

Byly předneseny přednášky :

Z. V a l c h a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Nové geologické referenční materiály.

Za široké mezinárodní spolupráce v rámci Stálé komise RVHP pro geologii byly připraveny standardní vzorky hornin a nerostných surovin. V NDR to byly : žula, čedič, jílovitá břidlice, vápenec, anhydrit, černá břidlice, živcový písek. V SSSR připravili Fe-rudu, v PLR serii tří kamenných solí a Zn-rudu kalamínovou, v MLR bauxit. V ČSSR jsme vyrobili standardní vzorky magnezitu a sklářského písku.

V letošním roce byla dokončena příprava sovětských vzorků Cr- a Mn-rudy a československého kaolinu (Karlovy Vary). Plánuje se dokončení německých greisenu a serpentinitu a polské

Cu-rudy. K analýzám byly zaslány nové sovětské standardy Cu-Zn-rudy, Cu-pyritové rudy se zvýšeným obsahem As a Sb a nefelinického syenitu.

V čs.kaolinu je atestováno 14 komponent a 9 mikroelementů, mezi doporučenými obsahy je 34 mikroelementů a fluor.

Čs.standardy dodává zájemcům n.p. Lebara, závod 32, Sokolovská 117, 180 84 Praha 8.

Zahraniční standardy má zajišťovat Chemapol, ref.1512, Kodaňská 46, 100 10 Praha 10.

I. V l a s t n í k o v á , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Analytické standardy pro chemickou a spektrometrickou analýzu.

Ve zpracování materiálů pro standardy je hlavním kritériem dosažitelná homogenita materiálu. Výroba analytických standardů ve VZÚ NHKG byla rozdělena do pěti etap :

1. etapa - vysokopecní a slévárenské strusky
2. etapa - šamoty
3. etapa - magnezity, chrommagnezity a megnézitochromy
4. etapa - dinas
5. etapa - ocelářské strusky

Na základě výsledků byly vyhlášeny jako československé státní standardy :

1. sada 6 standardů vysokopecních a slévárenských strusek
2. sada 6 standardů šamotů
3. sada 4 standardů magnezitů
4. sada 6 standardů dinasů

Tyto standardy se prodávají v tuzemsku i v zahraničí.

J. H o v o r k a , Státní výzkumný ústav materiálu, Praha : Problematika referenčních materiálů v rtg spektrální mikroanalýze.

Protože rtg mikroanalýza je metodou srovnávací, vyžaduje nutně adekvátní referenční materiály.

Požadavky na referenční materiály v mikroanalýze :

1. elektrická a tepelná vodivost, jinak je nutné povrch napa-

řit vodivou látkou; 2. pokud možno amorfni struktura; 3. minimální rozměr asi 15 μm , hloubka 5 μm ; 4. naprosto hladký povrch, nerovnosti $< 0,2 \mu\text{m}$, vzorek i RM nastaven kolmo k dopadajícímu svazku; 5. čistota RM nemusí být extrémní, u čistých prvků stačí 99,9 % nebo znát složení s přesností o řád vyšší než přesnost této metody, která činí asi 1% relat., mez citlivosti je 0,1 - 0,001 % váh.; 6. dokonalá makro i mikro homogenita je nejzávažnějším požadavkem, který vyplývá z mikronových rozměrů analyzované oblasti; 7. časová stálost RM a jeho homogenity.

K. J u r e k , Geologický ústav ČSAV, Praha : Referenční materiály pro rentgenovou mikroanalýzu geologických materiálů.

Pro částečné vyloučení některých vlivů matrice je vhodné volit sloučeninu podobného typu jako analyzovaný minerál. Někdy se doporučuje použití standardu složením blízkého složení vzorku, výroba je však obvykle velmi obtížná až nemožná. Složitější systémy jsou zpravidla nehomogenní, rovněž chemická analýza není zcela přesná. Podobný problém vyvstává u materiálů přírodních. Nelze položit rovnítko mezi průměrnou chemickou analýzou a lokální mikroanalýzou. Proto je vhodnější používání monokrystalů jednoduchých sloučenin - siřičků, kysličníků kovů apod. Používání jednoduchých standardů umožňuje analýzu velmi rozmanitého souboru zcela neznámých vzorků, je však nutné korigovat matricové efekty. Standardy musí být odolné proti vlivu lokálního zahřátí a elektrického pole - nehodí se např. organické sloučeniny a iontové krystaly.

Často se jako RM používá skel, zde jsou však problémy s homogenitou. Často dochází k odmíšení fází, velmi viskosní skla je velmi obtížné míchat v tavenině. Odolnost skel je značně menší než odolnost krystalů se stejným složením (např. migrace Na z analyzovaného objemu je podstatně menší u albitu než u skla se stejným složením).

V. K y r a l , Fakultní nemocnice Motol, Praha :
Referenční materiály v klinické biochemii.

Klinická biochemie (KB) jako součást společných vyšetřovacích a léčebných složek nemocnice s poliklinikou se významně podílí na stanovení diagnózy, sledování průběhu onemocnění a jeho prognózy i prevenci vzniku chorob. K zaručení spolehlivosti výsledků slouží ověřování přesnosti a správnosti metodik pomocí kontrolních sér a jiných přípravků, které lze souhrnně označit jako referenční materiály (RM).

Při přípravě čistých certifikovaných referenčních materiálů (CRM) pro klinické účely je třeba brát v úvahu řadu důležitých faktorů, zejména vlhkost, přítomnost stopových prvků, možný výskyt izomerů, otázky homogenity a stability. Výrobci také musí zajistit nepřetržitou přípravu a dostupnost CRM a zabezpečit dostatečnou informovanost všech uživatelů.

V laboratorních KB v ČSSR se v současné době užívá řada materiálů, přispívajících ke standardizaci nejdůležitějších laboratorních vyšetření. Patří sem soupravy chemikálií pro dg. účely, standardy a kontrolní materiály. Jejich přípravu zajišťují zejména n.p. Lachema Brno, o.p. ÚSOL Praha a n.p. IMUNA Šar.Michařany.

System kontrolly kvality práce v oddělení KB ve FN Motol zahrnuje kontrolu přesnosti i správnosti metod. Provádějí se analýzy standardních roztoků, kontrolních navážek, kontrolních sér (Reprotestu resp. Reprocholu) a vkládání neznámých vzorků sér do serie vyšetření. Pro kontrolu správnosti slouží komerční séra z dovozu a vyšetřování vzorků z Kontrolní a referenční laboratoře oddělení KB ve FN v Praze 2. S tuzemským EXA testem pro kontrolu správnosti asi 15 parametrů dosud nemáme zkušenosti. Bylo by vhodné časem ověřit větší množství komponent. Při tom by byla vítána i pomoc členů Čs.spektroskopické společnosti.

Z. S l o v á k , VÚČCH, Lachema n.p., Brno : Nové referenční materiály pro klinickou biochemii.

Výsledky analýz prováděných v laboratorních klinické biochemie se podle odhadu lékařů podílejí na správném určení diagnózy (a tedy i náležité terapie) z 50 - 70 %. Je pochopitelné, že správnost a přesnost prováděných stanovení si v tomto oboru zaslouží co nejušlechtilější kontroly pomocí referenčních vzorků ať již pouze srovnávacích, nebo s atestovanými hodnotami stanovovaných komponent. Vzhledem ke komplexní povaze vzorku (nejčastěji séra) a chemicky zatím exaktně nedefinovatelné povaze řady složek (bílkovinné frakce, enzymy), nelze až na malé výjimky pracovat se synteticky připravenými referenčními materiály, které by obsahovaly v dokonale simulované matici známé navážky definovaných primárních standardů. Značnou pozornost je nutno věnovat i přísné standardizaci vlastních analytických postupů.

Kontrolní séra jako referenční materiály jsou na světovém trhu od roku 1953; v současné době jsou v širokém výběru dodávána asi 10-ti firmami převážně z USA, částečně Velké Británie a NSR. Na československém trhu jsou kromě nákladného provozu zatím pouze 3 výrobky n.p. IMUNA Šarišské Michalany.

Součástí systematické výzkumné a vývojové práce Výzkumného ústavu čistých chemikálií n.p. Lachema se staly vývoj a výroba kvalitních referenčních materiálů.

Základem připravovaného porovnávacího sérového standardu je lyofilizované koňské sérum, uměle obohacené o některé komponenty. Základní typ bude vhodný pro kontrolu analytických metod prakticky pro všechny obvyklé složky, vedle toho je připravován typ porovnávacího standardu se zvýšeným obsahem lipidické složky.

Při vývojových pracích je soustavná péče věnována časové stabilitě těchto biochemických referenčních materiálů. Prováděná kvantitativní měření obsahu 22 komponent prokazuje, že stabilita výzkumných ověřovacích šarží významně převyšuje garantovaný požadavek jednoho roku. Tato skutečnost dává dobré vyhlídky plánované výrobě atestovaných referenčních materiálů

na bázi lyofilizovaného koňského séra v další etapě.

K. B i č o v s k ý , Výzkumný ústav ČKD Praha :
Mezinárodní spolupráce v oboru referenčních materiálů.

V RVHP existuje Stálá komise pro normalizaci. Vedoucím československé delegace je předseda ÚNM. Jednou ze dvou sekcí této komise je sekce pro metrologii. Členem této sekce je náměstek předsedy ÚNM, jeho zástupcem ředitel ČSMÚ. Sekretariát čs.části sekce je v ČSMÚ Bratislava.

Pro RM je v rámci této sekce vytvořena Pracovní skupina pro RM (Rabočaja gruppa po standartnym obrazcam). Jejím úkolem je vypracovat technicko-právní dokumentaci a řídit přípravu a atestaci konkrétních RM. Na plnění úloh první skupiny se podílí rovněž Institut pro normalizaci RVHP. Financování přípravy, skladování a distribuci má převzít organizace RVHP Interetalonpribor.

Poslední zasedání pracovní skupiny se uskutečnilo
4. - 8.3.1976 v Ostravě.

Technicko-právní dokumentací se v poslední době intenzivně zabývá i ISO.

Konkrétní mezinárodní spolupráci při výrobě a atestaci RM uskutečňují v rámci EHS, BAS, BAM a IRSID, které vydávají RM jako Eurostandards.

K. B i č o v s k ý , Výzkumný ústav ČKD Praha :
Referenční materiály v analytickém procesu.

Analytický proces je zkoumán z hlediska teorie informace jako systém s černou skříňkou. Úvahy jsou zaměřeny na objektivní hodnocení výběru a použitelnosti RM i na rozbor vztahů celého systému analýzy ještě před zahájením vlastního měření.

Z. V a l c h a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora:
Informace o matematicko-statistickém hodnocení RM.

Zatím co u čs.normálů stanovujeme průměr stanovení šesti laboratorii, jejichž výsledky musí zapadat do často sub-

jektivně stanovených hodnot přesnosti a shodnosti, u geologických standardů RVHP, analyzovaných zpravidla více jak 30 laboratořemi, používáme matematicko-statistické vyhodnocování v podobě různých testů.

Ústav nerostných surovin vypracoval postup, jehož schema je :

1. konstrukce histogramu (kontrola normálního rozdělení),
2. test na odlehlost výsledků (např. Grubbsův),
3. test směrodatných odchylek,
4. test průměrů,
5. atestace parametrů.

Sovětský návrh zdůrazňuje objektivní kontrolu normálního rozdělení výsledků analýz a používá testy Shapiro-Wilkův a Smyrnov-Grubbsův.

Čs.postup využívá všech (paralelních) stanovení, sovětský průměrů.

SSSR navrhuje také provádění kategorizace standardů podle přesnosti stanovení.

P. B o h á č e k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Hodnocení nehomogenity kompaktních materiálů.

Za míru nehomogenity materiálu je brán rozptyl nehomogenity, který je definován jako ta část celkového rozptylu výsledků analýz, která je působena nerovnoměrným rozložením analyzovaného prvku v materiálu.

Rozptyl nehomogenity D_j^2 vyjadřujeme jako součet tří složek, jimiž jsou :

- rozptyl regresní D_R^2 , daný odchýlením regresního průběhu koncentrace od střední koncentrace \bar{c} ,
- rozptyl heterogenity D_h^2 , daný fázovou heterogenitou materiálu a nerovnoměrným rozložením zrn různých fází,
- rozptyl vnitrofázový D_f^2 , daný kolísáním koncentrace analyzovaného prvku uvnitř fází.

Rozptyl D_h^2 i D_f^2 mají každý složku periodickou a neperiodickou. Každá z těchto složek závisí na velikosti a tvaru odběrů (množství materiálu pro jednu analýzu), každá z těchto zá-

vislostí je charakterizována dvěma parametry. Rozptyl D_r^2 na velikosti a tvaru odběrů fakticky nezávisí.

K úplné charakterizaci rozptylu nehomogenity potřebujeme tedy znát 9 parametrů. Určíme je pomocí elektronové mikrosondy a sice pomocí tří typů měření, které odpovídají třem základním složkám rozptylu nehomogenity.

Výsledky dosažené u konkrétního materiálu poskytují

1. informaci umožňující volbu technologických opatření zaměřených k potlačení dominantní složky rozptylu nehomogenity
2. možnost volby velikosti a tvaru částic, na něž má být případně kompaktní materiál rozdělen.

B. Ž a r o v , fakulta strojního inženýrství ČVUT,
Praha : Studium matrixového efektu ve vysokolegovaných litinových referenčních materiálech.

Pojem matrixový efekt označuje celý soubor rušivých vlivů, z nichž vliv struktury a rozdílného chemického složení je považován za nejvýraznější. Rozdílnost chemického složení se může uplatňovat několika způsoby.

V prvním případě přítomnost určitých prvků, resp. rozdíly v jejich obsahu, mohou ovlivnit proces převodu materiálu do plazmatického stavu, a tím i složení plazmatu. V druhém případě může být přítomnost určitých prvků zdrojem koincidence analytických spektrálních čar.

Experimentálním podkladem přednášky je analýza speciálně připravených litinových vzorků, jejichž chemické složení bylo upraveno tak, že v jednotlivých seriích byl výrazně odstupňován obsah jednoho prvku. Měření bylo provedeno na vakuovém kvantometru ARL 31 000. Sledována byla koncentrace C, Si, Mn, Cr, Ni a Cu.

Práce je zaměřena především na :

1. působení matrixového efektu na intenzitu záření čáry porovnávacího prvku
2. možnost eliminace rušivého vlivu matrixového efektu zavedením korekčních faktorů.

V. S i r o v á t k o , V. K u t ý , Výzkumný ústav
ČKD Praha : Srovnávání sad RM s použitím počítače.

Byla vypracována a prakticky vyzkoušena metodika na testování rozdílnosti různých sad RM s pomocí počítače. Výsledky regresní analýzy hodnot naměřených na třech sondách RM ukazují, že se analytické křivky liší. Rozdíl, který je možno vyrovnat lineární translací je možno vysvětlit systematickou chybou při stanovení zaručených hodnot a nespecifickým matričním efektem, konstantním v celé sadě. První vliv je možno vzhledem k počtu laboratoří a metod považovat za nevýznamný. Rozdíl ve směrnici a křivosti křivek je působen specifickými matričními efekty, jejichž výše je kromě jiného závislá na koncentraci stanovovaného prvku. Nelze zanedbat ani vliv náhodných individuálních matričních efektů prvního a posledního vzorku sady, které průběh ovlivní silněji, než vzorky uvnitř rozsahu.

Při práci bylo použito tři sad RM různého původu.

- a. Desetičlenná sada britských RM uhlíkatých a nízkolegovaných ocelí vyrobených Bureau of Analysed Samples, Middlesbrough.
- b. Osmičlenná sada RM uhlíkatých a nízkolegovaných ocelí USA vyrobených National Bureau of Standards, Washington.
- c. Desetičlenná sada podnikových RM uhlíkatých a nízkolegovaných ocelí vyrobených ve VÚ ČKD Praha.

Analýza byla provedena na vakuovém, opticky emisním kvantometru ARL 31 000.

V. K o n r á d , Výzkumný ústav ČKD Praha : Nové referenční materiály VÚ ČKD a zkušenosti s jejich užitím.

VÚ ČKD vyvinul novou serii siluminu. Tato serie vychází na rozdíl od dosavadních našich a zahraničních serií z objektivní situace v přístrojové technice a metodice.

Dnešní optické emisní i RTG fluorescenční kvantometry s podmínkami v širokém rozmezí měnitelnými a obvykle s on-line počítačem, dávají možnost na jednu universální křivku analyzovat Si legované Al slitiny nejrůznějších typů. Sada byla proto koncipována jako universální a 15 zaručovanými prvky odstupňovanými v rozmezí tak širokém, že obsáhne jak stopové nečistoty

tak i záměrné legování určitého prvku. Přesto, že řada výrobců dodává i pro slévárenské slitiny tvářené referenční materiály, není otázka vlivu metalurgické historie vzorku jednoznačně řešena. Referenční materiály VÚ ČKD jsou proto lity co nejpodobněji vzorkům provozním, tzn. na kokilu. Byla odstraněna osová nehomogenita a zvýšena zaručená výška až na 8 mm.

J. L a š e k , P. V y h l í d k a , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Příprava práškového stříbra jako standardu pro rtg difrakční měření.

Jako vyhovující standard se osvědčilo práškové stříbro získané redukcí dusičnanu stříbrného roztokem formaldehydu. Vzniklé práškové stříbro sestává z agregátů drobných částic. Velikost koherentních oblastí důležitou pro ostrost čar lze upravit (zvětšit) na optimální hodnotu 0,1 - 1 μm vyžínáním při 300 °C po dobu 3 hodin.

Takto připravené stříbro bylo použito pro stanovení teplotní závislosti Debyovy charakteristické teploty tohoto kovu a pro sledování zbytkového pnutí v plasticky deformovaném niklu. Podobným způsobem byly sledovány změny mřížkových parametrů karbidu wolframu ve tvrdých kovech.

K. B i č o v s k ý , Výzkumný ústav ČKD Praha :
Nové právně technické dokumenty ÚM - norma a vyhláška.

V současné době dochází k zásadním změnám v mnoha aspektech statutu referenčních materiálů v ČSSR.

Vyhláška ÚM č. 33/1964 Sb se novelizuje; o referenčních materiálech bude pojednávat jedna část nové "Vyhlášky o měrové službě".

Z vyhlášky bude vycházet nová ČSN 01 2901 - československý referenční materiál. Návrh této revidované normy prošel již připomínkovým řízením a vzhledem k maximální koordinaci při přípravě obou dokumentů vyjde zřejmě bez dalších zásadních změn.

Návrh řeší problematiku československých referenčních materiálů velmi komplexně; vychází přitom z přejetých nebo roz-

pracovaných technicko-právních dokumentů RVHP, které vypracovala Pracovní skupina pro referenční materiály při SKN RVHP.

Základními znaky nového návrhu ČSN 01 2901 jsou :

- a) rozšíření na referenční materiály všech materiálových oblastí a zkušebních metodik;
- b) rozšíření a zpestření terminologie;
- c) zdokonalení a specializování agendy ČSRM změnou organizační struktury - systém Ústřední komise pro ČSRM a navazujících oborových komisí a pracovních skupin;
- d) náhradu nepružného řízení výroby referenčních materiálů navazující normou tzv. technickým zadáním; .
- e) podrobnější a specifikovanější podmínky pro testování nehomogenity a stanovení zaručených hodnot.

Přístrojová komise

Tesla - Výzkumný ústav pro sdělovací techniku A.S.Popova,
Praha 4 - Bráník, Novodvorská 994 (Dr.A.Bürger - telefon 442251 linka 658) hledá pro své výzkumné úkoly monochromátor Zeiss Jena typ SM 2 se skleněným hranolem - k dlouhodobému zapůjčení nebo k převodu kmenového jmění.

Lidová hvězdárna Vsetín (Dr.T.Skandera)

hledá pro své výzkumné úkoly monochromátor např. Zeiss Jena SM 2 nebo 1 a to pro UV, VIS i IR oblast spektra - k dlouhodobému zapůjčení nebo převodu kmenového jmění.

Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha 6, Heyrovského nám.-
(Ing.J.Štokr)

nabízí

sovětský dvojitý monochromátor DFS - 12 - mřížkový; pro viditelnou oblast - k převzetí ihned.

Ústav polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta

nabízí převodem kmenového jmění

Infračervený spektrometr UR 20 (C.Zeiss, Jena)

rok výroby 1969

Ultrafialový spektrometr SP 700 A (Unicam)

rok výroby 1967

Mřížkový monochromátor GDM 1000 (C.Zeiss, Jena)

rok výroby 1975

Hranolový monochromátor SHM-2 (C.Zeiss, Jena)

rok výroby 1969

Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV

Praha 6, Flemingovo nám. 2 (Dr.M.Horák)

odkoupí

přístroj Mikrometa (výrobce Chirana Modřany)

nebo alespoň vysokonapěťový zdroj.

Dňa 29.novembra 1976 zomrel vo veku 47 rokov

Ing. Milan L i v a ř ,

dlhoročný člen a funkcionár Československej spektroskopickéj spoločnosti.

Jeho odchodom strácame obetavého funkcionára a odborníka v oblasti praktickej aplikácie kvantitatívnej spektrálnej analýzy.

Čeť jeho pamiatke !

ZPRÁVY

Informace o nových knihách

Topics in Carbon 13 NMR Spectroscopy, Vol. 2
G.C.Levy

496 stran, březen 1976, cena £ 29,20

J.Wiley a Sons Ltd, Chichester, Sussex, England

Stručný obsah : Konformace a struktura peptidů, 13 C NMR přírodních látek, 13 C NMR při studiu biosynthes, biopolymerů a organokovových komplexních sloučenin.

Vibrational States

S.Califano

352 stran, duben 1976, cena £ 39,60

J.Wiley a Sons Ltd, Chichester, Sussex, England

Kniha vznikla jako podklad vysokoškolských přednášek z chemické fyziky a obsahuje teoretický úvod do vibrační spektroskopie

Advances in Chemical Physics - Vol. 35.

I.Prigogine, S.A.Rice

420 stran, květen 1976, cena £ 30,00

J.Wiley a Sons Ltd, Chichester, Sussex, England

Stručný obsah : Teorie chemicky indukované elektron-spinové polarisace, kinetická teorie a rheologie

makromolekulárních roztoků, kinetická teorie gravitačního systému, magnetický cirkulární dichroismus a j.

Electron Spin Double Resonance Spectroscopy

L.Kevan, L.D.Kispert

530 stran, květen 1976, cena £ 21,20

J.Wiley a Sons Ltd, Chichester, Sussex, England

Stručný obsah : ESR a dvojí resonance, ENDOR v kapalně fázi, ENDOR v pevně fázi, ELDOR v kapalně fázi, biochemické aplikace.

Magnetic Resonance of Biomolecules

P.F.Knowles, D.Marsh, H.W.E.Rattle

330 stran, květen 1976, cena £ 20,35

J.Wiley a Sons Ltd, Chichester, Sussex, England

Stručný obsah : NMR v praktické biologii, použití NMR při studiu biomolekul, pokroky v NMR metodice, ESR v praktické biologii, použití ESR při studiu biomolekul, pokroky v ESR metodice.

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

Za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan CSc.

Redakce Ing.P.Pittermann. Redakční uzávěrka srpen 1976.

Pouze pro vnitřní potřebu.