



Československá spektroskopická společnost
ČESKOSLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST

Bulletin

26

1977

Čs. spektroskopická spol.
PRAHA
KNIHOVNA
Přírůst. č. 130

Valné shromáždění se konalo dne 11.ledna 1977 v Národním technickém muzeu v Praze.

Zprávu o činnosti Společnosti a plán práce na rok 1977 přednesl Dr.Ivan Rubeška.

Zprávu o hospodaření přednesl Ing.Zdeněk Kosina.

Zprávu revizní komise přednesla Ing.Dana Koliňová.

Na valném shromáždění byly předneseny přednášky :

M. H o r á k , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV, Praha : Stimulace chemických reakcí koherentním zářením z infračervených laserů (za rezonančních podmínek).

Působí-li na molekulové prostředí malé toky koherentního záření z infračervených laserů (např. z laditelných polovodičových diod), změní se tepelná rovnováha tohoto prostředí (po absorpci záření) jen nepatrně. Excituje se jen velmi malé množství molekul a tak veškerá absorbovaná energie ztermalizuje prostřednictvím relaxačních procesů.

Poněkud jiná je situace, při níž působíme na molekulové prostředí koherentním zářením ze středně výkonných laserů (např. z kontinuálně pracujícího CO₂-laseru). Základem procesu je sice i v tomto případě jednofotonová absorpce koherentního záření, avšak pro značnou hustotu fotonů ve svazku již do-

cháží k významné populaci vyšších kvantových stavů. Srážkovým mechanismem se populují stále vyšší kvantové stavy, až po úroveň disociačního limitu. Disociace pak představuje začátek chemické reakce. Část energie je samozřejmě také termalizována, část vyzářena formou spontánní emise.

Při působení koherentního záření z vysoce efektivních infračervených laserů na molekulové prostředí lze pozorovat vícefotonovou absorpci. Hustota fotonů ve svazku (pulzu) může být značná, takže některé molekuly prostředí se mohou přímo excitovat do vysokých kvantových stavů (často až po disociační limit). Vícefotonová absorpce je selektivní a neobyčejně rychlý proces, který může být využit k chemickým operacím s isotopicky značenými molekulami. Podaří-li se z experimentu vyloučit kolizní interakce, může popsáný proces sloužit k separaci izotopů (např. boru, křemíku, síry a dalších).

B. M o l d a n , Ústřední ústav geologický, Praha :
Význam spektroskopie v monitorování životního prostředí.

Při účinné péči o životní prostředí je jedním ze základních úkolů zjištění stavu a změny tzv. chemického prostředí. Tímto termínem označujeme komplex chemických látek tvořících složky životního prostředí - ovzduší, půdu, vodu, potraviny a další - s nimiž jsme v kontaktu a v interakci v každém okamžiku svého života. Živé organizmy jsou přizpůsobeny na určitý typ chemického prostředí definovaného velmi specificky: jsme schopni žít jen tehdy, pohybují-li se hladiny většiny chemických látek v našem okolí jen v poměrně velmi úzkém rozmezí. Jak úzké toto rozmezí je nám ukázala v plném rozsahu kosmonautika.

Díky rozvoji vědy, techniky, průmyslu a civilizace vůbec člověk své životní prostředí mnohostranně ovlivňuje a mění výrazným způsobem i jeho chemický charakter. Příkladem takových změn je nejen znečištěné ovzduší velkoměst a průmyslových oblastí, ale i vzrůstající obsah dusičnanů v našich pitných vodách, stále stoupající hladina syntetických látek v naší potravě, rostoucí množství umělých hmot, jež nás obklopují na každém kroku. Změny chemického charakteru prostředí jsou

ve většině případů nežádoucí, v každém případě pak alespoň potenciálně nebezpečné. Abychom mohli spolehlivě posuzovat a případně jim účinně čelit, musíme je především v jednotlivých složkách prostředí stanovit.

Je zřejmé, že k tomuto účelu se mohou význačně uplatnit jen takové metody, které poskytují dostatečně přesná a spolehlivá data, jež lze získat snadno, rychle a v zásadě levně. Právě tyto vlastnosti má většina spektroskopických metod. Všechny jsou založeny na analýze elektromagnetického záření, ať už se při metodě emisní posuzuje chemické složení zdroje záření nebo se při metodě absorpční posuzuje prostředí, kterým záření prochází. Snad všechny spektroskopické metody se zpravidla uplatňují jako jedny z ostatních metod analytické chemie, většinou na čelném místě. Existuje však zvláštní oblast, která se právě dnes neobyčejně rychle rozvíjí a která je vyhrazena metodám spektroskopickým : je to tzv. určování na dálku. Rozbor záření totiž umožňuje přesně zhodnotit charakter zdroje záření nebo absorpčního prostředí vzdáleného od místa měření aniž bychom museli často složitě odebrat vzorky a dopravovat je do laboratoří či přijít se svými přístroji až k měřenému objektu samotnému. Nejznámějším příkladem takového určování na dálku je snímkování ze speciálních družic. Rozborem spektrálních vlastností, "barvy" sledovaných objektů v infračerveném světle, lze například zjistit, zda les na obrázku je zdravý či napadený mniškou. Jinou z metod určování na dálku lze zase zjistit, zda z komína elektrárny neuniká vyšší množství jedovatého kysličníku siřičitého, než je povoleno : nad ústí komína se zamíří detektor určitého typu tepelného záření a jeho rozbořem lze zjistit množství SO_2 v kouřových plynech. Rovněž lze uvést příklad laserového analyzátoru, který na základě sledování změn vlastností světelného paprsku zaměřeného nad město "hlídá" čistotu ovzduší nad našimi obydlími.

Podobných metod bychom mohli jmenovat celou řadu. Všechny metody mají společné to, že využívají spektroskopických vlastností látek a jsou významnou součástí - vlastně jedním z předpokladů úspěchu snahy člověka o ochranu životního prostředí.

Dne 16.června 1977 se konala 23.schůze hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti v zasedací síni VŠCHT v Praze.

Schůzi zahájil Dr.Josef Kuba CSc a řídil celý její průběh. Zprávu o činnosti předsednictva podal Dr.Rubeška. Byla vydána pamětní plaketa Jana Marca Marci, která bude při příležitosti XX.CSI (Colloquium Spectroscopicum Internationale) a 7.ICAS (International Conference on Atomic Spectroscopy) předána významným členům Společnosti.

Zprávu o činnosti komisí podali jednotliví předsedové.

Návrh plánu práce na rok 1978 přednesl Dr.Rubeška. Budou uspořádány 4 semináře a 1 letní škola. Uvažuje se o pořádání postgraduálního kurzu atomové spektroskopie ve spolupráci s přírodovědeckou fakultou Karlovy univerzity.

Dr.Špačková informovala o tom, že při příležitosti XX.CSI a 7.ICAS bude uspořádána schůzka předsedů spektroskopických komisí zemí RVHP.

Ing.Kosina podal zprávu o hospodaření Společnosti a přednesl návrh rozpočtu na rok 1978. Rozpočet byl schválen.

Hlavnímu výboru byl předložen návrh na zřízení odborné skupiny povrchové analýzy. Po delší diskusi bylo rozhodnuto návrh definitivně projednat na podzimním zasedání hlavního výboru.

Dr.Moldan přednesl návrh kandidátky členů hlavního výboru na příští volební období. Kandidátka byla doporučena a bude předložena vědeckému kolegiu chemie ČSAV ke schválení.

Dr.Sychra podal zprávu o přípravách XX.CSI a 7.ICAS. Přípravné práce pokračují podle plánu. Na kolokvium je přihlášeno 710 zahraničních účastníků a 310 účastníků z ČSSR.

ATOMOVÁ SEKCE

Odborná skupina plamenové spektroskopie

4.seminář odborné skupiny plamenové spektroskopie byl uspořádán ve dnech 31.5. - 3.6.1977 ve Žďáru nad Sázavou. Seminář připravil a řídil Dr.Ivan Rubeška CSc.

Na semináři se vedle přednesených referátů věnovala značná pozornost diskusím k otázce uplatnění heterogenních reakcí v plameni jako možném zdroji interferencí a k otázce mechanismu v elektrotermických atomizátorech.

Byly předneseny přednášky :

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický, Praha:
Heterogenní reakce jako zdroj rušivých vlivů v plamenové spektrometrii.

K vysvětlení některých rušivých vlivů pozorovaných v plameni acetylen - kysličník dusný byl navržen mechanismus založený na těchto předpokladech :

- a) V plameni dochází jen zčásti k vypaření analytu a zčásti k jeho redukci na karbid
- b) Tvoří-li prvek význačně netěkavý karbid (přechodové prvky 4, 5 a 6 grupy periodické tabulky), signál prvku závisí na rychlosti obou soupeřících procesů - vypařování a redukce.
- c) Přítomnost dalších složek může ovlivňovat rychlost jednoho nebo druhého procesu a tím ovlivňovat signál analytu. Slou-

činy uvolňující při tepelném rozkladu kyslík způsobují zvýšení signálu, sloučeniny usnadňující redukci způsobují depresi.

- d) Prvky, jejichž kysličníky jsou redukovány přednostně a které tvoří těkavé karbidy mohou být použity jako spektrochemické pufrы (Al, Be, La).

Experimentální data týkající se interferencí v plameni acetylen - kysličník dusný byla diskutována a srovnána s výsledky odvozenými z jednoduchého matematického modelu popisujícího oddělené vypaření a redukci na karbid.

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický, Praha:
Elektrotermické atomizátory v atomové absorpční spektroskopii.

Pro elektrotermické atomizátory (ETA) je typické, že měřený signál (absorbance) je ve tvaru krátkodobého pulsu, jehož velikost je za daných podmínek závislá na množství stanoveného prvku do atomizátoru nadávkovaného. V posledních letech se množí práce, které se snaží porozumět elementárním procesům při atomizaci. Jejich znalost může usnadnit volbu optimálních podmínek pro stanovení jednotlivých prvků i výběr teplotního programu. Znalost procesů v ETA může vysvětlit různé vazby stanoveného prvku i vlivy přítomných dalších složek.

Nejčastěji se nosné podložky ETA konstruuji z grafitu, jehož redukční vlastnosti napomáhají atomizaci některých prvků. S jinými prvky však grafit reaguje za tvorby termostabilních karbidů, což atomizaci ztěžuje. Vedle grafitu bylo jako nosných materiálů použito i kovů s vysokým bodem tání (tantal, wolfram atd.) Teploty dosahované v ETA se pohybují okolo 3000 K, což ovšem neplatí o teplotě plynné fáze. Velký teplotní rozdíl mezi podložkou a plynnou fází v otevřených systémech vyvolává rychlou kondenzaci par v plynné fázi, jejíž průběh může snadno být ovlivňován přítomností dalších prvků.

Při formulaci matematického modelu atomizačního procesu jednotliví autoři použili různého přístupu. Časová změna počtu atomů ve sledovaném objemu je dána rozdílem mezi počtem atomů do systému vstupujících a počtem atomů ze systému odcházejících, tj.

$$\frac{dN}{dt} = n_1(t) - n_2(t)$$

Nejstarší teorie Lvova uvažuje, že během atomizace teplota podložky roste, že rychlost vypařování rovněž roste a lze ji aproximovat lineární funkcí času

$$n_1(t) = \alpha t, \quad \text{kde } \alpha = \frac{dT}{dt}$$

Torsi a Tesari předpokládají, že atomy sledovaného prvku vytvářejí na povrchu grafitové tyčky monomolekulární vrstvu a že rychlost jejich vypařování z povrchu se zpomaluje tak, jak klesá pokrytí povrchu podložky. Rovněž předpokládají, že nedochází k zpětné kondenzaci na grafitu.

Posma a spol. aplikovali představu vypařování z monomolekulární vrstvy na případy, kdy nelze funkci výstupu zjednodušit zanedbáním difuze a rekondenzace atomů.

Fuller předpokládá atomizaci za konstantní teploty. Tento případ zkresluje poněkud průběh pozorovaných píků, vystihuje však dobře případy, kdy je atomizace pomalá a atomizátor dosáhne rovnovážné teploty ještě během procesu atomizace.

Energii potřebnou k atomizaci lze zjistit i ze sledování časové závislosti měřeného absorpčního signálu na teplotě podložky v uzavřených systémech. Toho využili Sturgeon, Chakrabarti a Langford při studiu mechanismu tvorby atomů řady prvků v závislosti na experimentálních podmínkách.

Tyto poznatky přispívají k porozumění elementárním pochodům a tím i k volbě experimentálních podmínek zaručujícím správnou analýzu atomovou absorpční spektrometrií pomocí ETA.

J. K o r e č k o v á , I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický, Praha : Atomizace teluru v grafitové kyvetě HGA 74.

K základním vlastnostem teluru patří tvorba polyatomických molekul v plynné fázi, zejména dimeru a tvorba teluridů s některými kovy.

Stupeň disociace dimeru teluru závisí na teplotě vypaření a tudíž i na prostředí ve kterém se telur vyskytuje. Přesnost a citlivost stanovení lze zvýšit přidávkem některých kovů,

zejména niklu a mědi.

Mechanismus atomizace teluru byl zkoumán na základě současné registrace teploty grafitové kyvety a absorpčního signálu teluru. Bylo zjištěno, že vlivem mědi dochází k posunu teploty objevení signálu asi o 350°C . Jestliže telur a měď jsou dávkovány v roztoku kyseliny dusičné, předpokládáme při tepelném rozkladu v kyvetě vznik teluridu měďnatého v kondenzované fázi, který se vypařuje a disociuje v plynné fázi za tvorby volných atomů teluru. Tyto představy byly potvrzeny výpočtem aktivační energie atomizace Te metodou Strugeona a spol./1/ Získané hodnoty se velmi blíží tabelované hodnotě disociační energie vazby Cu-Te (42 kcal/mol). Stejný mechanismus vychází i pro telur, dávkovaný jako bromidový komplex extrahovaný do metylizobutylketonu (MIBK) pokud je měď přidávána ve vodném prostředí. Je-li telur extrahován do MIBK a přidávána měď je rovněž v organické fázi je mechanismus atomizace odlišný.

/1/ R.E.Sturgeon, C.L.Chakrabarti, and C.H.Langford :
Anal.Chem., 48, 1792, 1976

I. R u b e š k a , M. P e l i k á n o v á , Ústřední ústav geologický, Praha : Stanovení titanu v horninách plamenovou AAS.

V přednášce byly shrnuty poznatky získané při vypracování metodiky pro stanovení titanu po tavení vzorku s uhlíčitěním cesným.

Lze předpokládat, že v plameni nastává postupná redukce TiO_2 kyslíčnickem uhelnatým a jinými redukcujícími částicemi přítomnými ve spalných plynech plamene (HCN, C_2H_2 , CN atd.) přes Ti_3O_5 , Ti_2O_3 na TiO . Byly spočítány změny volné enthalpie (ΔG) reakcí těchto částic s TiO_2 a TiO podle údajů změn volných enthalpií z JANAF Thermochemical Tables při teplotách 2000 K a 2800 K a pro parciální tlaky částic v plameni. Změna volné enthalpie je ve všech případech negativní jak pro reakce s TiO_2 tak i pro reakce s TiO .

Jelikož titan patří k prvkům, jejichž kyslíčnick je podstatně těkavější než kov a karbid, jeho redukcí se podstatně zpomalí vypaření a tedy i jeho atomizace. Složky, které mají

oxidační účinky během termického rozkladu částic aerosolu, vyvolávají zvýšení signálu titanu. Výrazný zesilující vliv byl pozorován u hliníku. V intervalu 150 - 3000 $\mu\text{g/ml}$ Al je zvýšení téměř konstantní, což usnadňuje analytické využití. Bylo pozorováno, že kromě kationtů závisí zvýšení signálu titanu i na aniontových složkách roztoků.

Kalibrační křivky jsou lineární v měřeném rozsahu 1 - 200 $\mu\text{g/ml}$. Při používaném postupu tento koncentrační rozsah odpovídá stanovení obsahu do 5% TiO_2 . Nejmenší stanovitelná koncentrace je 0,4 $\mu\text{g/ml}$ TiO_2 . Směrodatná odchylka z dvakrát opakovaných analýz 17ti vzorků v rozmezí 0,1 - 0,3 % TiO_2 byla 0,065. Přesnost metody byla kontrolována srovnáním s doporučenými hodnotami horninových standardů. U vzorků s výjimečně nízkým obsahem hliníku (křemence, vápence) je třeba jej přidat tak, aby v měřených vzorcích byl v koncentraci 500-1500 $\mu\text{g/ml}$.

V. S y c h r a , D. K o l i h o v á , O. V y s k o -
č i l o v á , Laboratoř plamenové spektrometrie VŠCHT, Praha,
P. P ü s c h e l , Výzkumný ústav hnědého uhlí, Most :
Elektrotermická atomizace z kovových povrchů.

Z hlavních výhod kovových atomizátorů je možno jmenovat především větší rychlost ohřevu, neporézní povrch, není nebezpečí tvorby karbidů a menší spojitě záření použité podložky. Nevýhodou jsou menší chemická odolnost, nižší mechanická pevnost, možnost tvorby intermetalických sloučenin a s výjimkou wolframu nižší obor použitelných teplot.

Pro studium mechanismu atomizace byl použit upravený model CRA-63 firmy Varian. Kovový atomizátor představují dva profilované pásky (tloušťky 0,1 mm), které jsou drženy dvěma měděnými nosnými elektrodami.

Na různých kovových podložkách (wolfram, molybden, platina) byla sledována atomizace pro různé prvky (kadmium, olovo, měď, hořčík, hliník, křemík, vanad), přičemž bylo použito roztoků chloridů, dusičnanů a síranů příslušných prvků. Zjištěné teploty objevení signálu (tzv. appearance temperature T_a) na těchto kovových atomizátorech byly porovnávány s hodnotami získanými na základě provedených termodynamických

výpočtů, s teplotami objevení signálu na grafitové kyvetě a současně s hodnotami citovanými v literatuře. Hodnocením závislosti mezi hodnotou aktivační energie atomizace a teplotou objevení signálu T_a se ukazuje, že hlavní cestou vedoucí k tvorbě volných atomů je termická disociace kovových kysličníků resp. halogenidů. V některých případech se může uplatňovat i redukční vodíková atmosféra.

I. Z e m a n o v á , VSPM - Benzina k.p., Praha :
Stanovení aditivních a ořetrových kovů v mazacích olejích plamenovou atomovou absorpční spektrometrií.

Při stanovení aditivních a ořetrových kovů v mazacích olejích AAS jsou běžné postupy stanovení po zmineralizování vzorku a stanovení po rozpuštění vzorku v organickém rozpouštědle. Analýza mineralizátů je považována za nejexaktnější způsob stanovení, jeho nevýhodou je však zdoluhavost a pracnost. Stanovení po rozpuštění v organických rozpouštědlech je rychlé, je však vázáno na použití drahých organokovových standardů. Jejich aplikace navíc není z hlediska exaktnosti zcela opodstatněna, protože obsahují kov vázaný na organickou molekulu, zatímco ořetrové kovy jsou v oleji přítomny převážně v anorganické formě. Kinetika jejich atomizace může být proto odlišná.

Cestou, která by mohla spojit výhody obou uvedených postupů, je jednoduchá extrakce vzorku oleje minerální kyselinou s přidávkou komplexotvorného činidla. Extrakce byla prováděna protřepáním oleje naředěného lakovým benzínem (1 : 1) s minerální kyselinou (HCl, HCl + HNO₃) s přidávkou komplexotvorného činidla (APDC, Chelaton 3) přímo v odměrné baňce. Vrchní olejovou vrstvu nebylo před AAS stanovením zapotřebí oddělovat; ke standardizaci bylo použito vodných roztoků anorganických solí příslušných kovů.

Uvedené tři postupy byly porovnány na příkladu stanovení Zn, Cu, Fe, Pb, Cd v leteckém syntetickém oleji B3V a Zn v serii vzorků jetého motorového oleje M5AD.

Na základě diskuze získaných výsledků byly zhodnoceny perspektivy dalšího vývoje metodiky.

I. N o v o t n ý , katedra analytické chemie PF UJEP,
Brno : Příspěvek k atomizaci molybdenu.

Stanovení molybdenu atomovou absorpční spektrometrií se vyznačuje poměrně značnou citlivostí přes jeho vysoký bod tání a varu. Charakteristická koncentrace pro stanovení molybdenu v plameni je 0.5 $\mu\text{g/ml}$ a mez stanovitelnosti v grafitové kyvetě $5 \cdot 10^{-12}$ g.

Produktem termického rozkladu sloučenin molybdenu v plameni jsou jeho kysličníky (MoO₃) o vysoké tenzi par a velké disociační energii (440 kcal/mol). Tvorba volných atomů redukcí kysličníků radikály přítomnými v plameni (NH, CN) je potom pravděpodobnější než disociace. Silná závislost hodnoty absorbance na složení plamene a značná doba života volných atomů v silně redukčním plameni tomu nasvědčují. Nejzávažnější rušení v plameni způsobuje vápník tvorbou termostabilního molybdenanu vápenatého. Jeho vliv a ostatní negativní vlivy lze eliminovat přidávkou kyseliny fosforečné; vzniklé snadno redukovatelné molybdatofosforečnany zvyšují hodnotu absorbance i u čistých roztoků molybdenu.

Mechanismus atomizace v grafitové kyvetě je odlišný, protože k redukci musí docházet na povrchu grafitu podle rovnice



Při atomizaci v grafitové kyvetě nedochází k interferencím pozorovaným v plameni. Hodnota absorbance je však silně závislá na vlastnostech povrchu kyvety. Se zvyšující se porositou povrchu dochází ve zvýšené míře k difuzi do stěn kyvety a k reluktantnímu uvolňování v atomizačním kroku. Píková hodnota absorbance se silně mění a spolehlivé výsledky získáme pouze integrováním. Tvorba karbidů, i když je z termodynamického hlediska možná, není pravděpodobná, jak ukazují pokusy s atomizací z grafitového prášku. Ukazuje se, že limitující podmínkou pro reprodukovatelné stanovení molybdenu v grafitové kyvetě je vlastnost povrchu kyvety. Několikařádrová ztráta citlivosti při atomizaci z kovového povrchu (T_a) je vysvětlována tvorbou slitiny.

J. K o m á r e k , I. K u n e r t , L. S o m m e r ,
katedra analytické chemie PF UJEP, Brno : K stanovení rtuti
atomovou absorpční spektrometrií.

Při stanovení rtuti atomovou absorpční spektrometrií byla porovnána atomizace rtuti ze zlaté nebo stříbrné fólie umístěné v grafitové kyvetě HGA-74 s atomizací z grafitového povrchu i s přísávkou Na_2S , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a H_2O_2 i bez nich. Při atomizaci rtuti ze zlaté a stříbrné fólie bylo dosaženo 27x vyšší citlivosti stanovení než při atomizaci grafitového povrchu.

Při klasické technice studených par byly statisticky hodnoceny redukční postupy s SnCl_2 , cínatanem sodným, kyselinou askorbovou, hydrazinem a formaldehydem. Dobré výsledky vykazovala redukce s SnCl_2 , zvláště ve spojení se zakoncentrováním rtuti amalgamací. Z různých kovových povrchů (Au, Ag, Pt, Pd - azbestů) se pro amalgamací hodí především azbest s povlakem zlata. Potom lze stanovit až 8 ng Hg v 1 l pitné vody a 0.8 ng Hg v 1 m³ vzduchu.

Při hodnocení výsledků byl použit absolutní postup. Na základě hyperjemné struktury a profilů rezonanční čáry rtuti byly pro techniku studených par s i bez amalgamace vypočteny kalibrační křivky, které plně souhlasí s experimentálními. Absolutní postup byl také použit pro výpočet stupně atomizace rtuti při atomizaci na kovovém nebo grafitovém povrchu.

H. D o č e k a l o v á , Výzkumný ústav veterinárního lékařství, Brno, Z. S l o v á k , R. J í l e k , Výzkumný ústav čistých chemikálií, n.p. Lachema, Brno : Stanovení rtuti po elektrotermické atomizaci v přítomnosti některých siriých sloučenin.

Práce se zabývá chemickou stabilizací rtuti některými siriými sloučeninami při elektrotermické atomizaci. Z anorganických siriíků byly zkoušeny sirovodíková voda a siriík amonný, z organických siriých komplexujících činidel se nejlépe osvědčil diethyldithiokarbaman sodný (kupral).

Největší pozornost byla věnována vztahu teploty kyvety při atomizaci k citlivosti stanovení. Závislost výšky píků

na atomizační teplotě vykazují neobvyklý průběh s maximem při cca 300 - 400 °C, a to pro anorganické siriíky i kupral. K silnému zvýraznění maxima dochází při analýze bez průtoku inertního plynu. Tento jev lze vysvětlit silným uplatněním efektu rozpínání plynu v kyvetě. Je možná i uvažovat o dvou různých způsobech atomizace při vyšší a nižší teplotě. Závislost profilů atomizačních píků na teplotě dokazuje, že při teplotě v oblasti maxima na atomizační křivce probíhá atomizace pomalu, při vyšší teplotě je nárůst signálu rychlý, ale dochází k jeho rychlému vymizení.

Byly měřeny základní parametry nutné pro aplikaci popsané metody při běžných analýzách. Byly zkoumány možnosti dávkování a míchání směsi vzorku s činidlem, závislost na objemu dávkovaného vzorku, kalibrační závislosti. Směsi Hg-H₂S a Hg-(NH₄)₂S nejsou stálé, je výhodnější dávkovat postupně činidlo, vzorek. Výška signálů závisí na době sušení. Směs Hg-kupral je stálá, snese sušení a jejím dávkováním se získají velmi reprodukovatelné hodnoty absorbance. Citlivost stanovení rtuti při postupu dávkování 50 μl 1 · 10⁻³% kupralu, 20 μl vzorku je pro atomizační teplotu 790 °C s průtokem plynu 0,73 ng/0,0044 A, bez průtoku plynu 0,37 ng, při atomizační teplotě 339 °C s průtokem plynu 0,50 ng, bez průtoku plynu 0,15 ng. Optimální koncentrační rozsah je do 50 ng rtuti. Způsob dávkování - 50 μl činidla, vzorek do 20 μl . Byly zkoumány rušivé vlivy běžných prostředí. Depresivní vliv některých činidel se snížil zvýšením koncentrace kupralu.

Z. S l o v á k , Výzkumný ústav čistých chemikálií, n.p. Lachema, Brno : Elektrotermická atomizace vodných suspenzí chelatačních ionexů.

Dávkování pevných vzorků do atomizátorů bývá spojeno s řadou obtíží. Hlavní z nich je malá homogenita vzorku a možnost existence řady různých forem, v nichž je stanovovaný vzorek přítomen. Výjimkou však mohou být organická komplexotvorná činidla, kde je možno předpokládat stejný způsob vazby a homogenní rozdělení stanovovaného prvku. Přímé dávkování pevných vzorků do atomizačního zařízení je vhodné zejména u ně-

kterých chelatačních iontoměničů, které selektivně sorbují stanovované kovy za vzniku mimořádně pevných komplexů, které nelze rozložit bez degradace činidla.

Byla ověřena reprodukovatelnost dávkování pevných polymerů - glykolmetakrylátových gelů s chemicky vázanými funkčními skupinami (SPHERON-Oxin, SPHERON-Thiol) ve formě suspenzí ve vodě nebo ve vodných roztocích solí a kyselin. Při dávkování stejných objemů (50 μ l čerstvě roztřepané suspenze 20 mg SPHERON-Thiolu v 1 ml vodného roztoku, který obsahoval 0,4 μ g Hg/ml - à 20 ng Hg) činila relativní směrodatná odchylka 2 - 5 % (při A = 0,280).

Bylo zjištěno, že výška atomizačního píku nezávisí při stejném množství stanovovaného prvku v širokém rozmezí na množství ionexu a objemu dávkované suspenze (0,2 - 2 mg v 20 - 220 μ l).

Sorpce Hg na SPHERON-Thiol je kvantitativní při poměrech ionex : vzorek 1 : $10^3 - 10^4$ /g.ml⁻¹) z vody, roztoků solí a kyselin (1 M NaCl, 2M HCl) a statickém provádění sorpce.

Předpokladem pro správné provedení stanovení Hg, je již atomizace probíhá zároveň s rozkladem polymeru, je správná funkce automatického kompenzátoru pozadí. Stanovení většiny ostatních prvků (Co, Ni na SPHERON-Oxinu) je jednodušší - k atomizaci dochází při vyšších teplotách po mineralizaci organické matrice.

Některé údaje, které blíže dokumentují na vrženou metodu stanovení Hg shrnuje tabulka :
(Perkin-Elmer 420, HGA-74)

sušení	100 °C max.
atomizace	1000 °C
citlivost	0,015 ng ⁻¹ (miniflow)
mez postřehu	0,5 ng Hg (3s slepého pokusu)
optimální pracovní rozsah	3 - 50 ng
typická reprodukovatelnost	5% (při 20 ng Hg)

J. D ě d i n a , Fysiologický ústav ČSAV, Praha :
Stanovení selenu atomovou absorpcí po generaci hydridu.

Rozbor literárních údajů ukazuje, že pro stanovení Se v koncentracích kolem 1 ng/ml je nejnadějnější metoda generace hydridů s kolekcí v kapalném dusíku a s atomizací plamenem v křemenné trubici.

Experimentální uspořádání pracující na tomto principu se skládá :

- 1) Z generátoru, ve kterém je vzorek (8 ml roztoku v prostředí 6M HCl) redukován roztokem hydridu borito-sodného (4% roztok v 0.1M KOH)
- 2) z kolekční trubice naplněné skleněnými kuličkami
- 3) z atomizátoru tvořeného křemennou trubicí ve tvaru písmene T, ve které hoří kyslíko-vodíkový plamen. Vodík o průtoku 6l/min slouží zároveň jako nosný plyn, kyslík o průtoku 170 ml/min je přiváděn do vstupní trubice atomizátoru.

Při redukcí vzorku je kolekční trubice ponořena v kapalném dusíku, takže plynné hydridy v ní z kondensují a jsou zachyceny. Potom je přemístěna do glycerinu zahřátého na 120 °C a uvolněné hydridy jsou vedeny k atomizaci. Jedno stanovení trvá asi 4 minuty.

Při takto prováděných stanoveních (zatím pouze na standardech - vždy 8 ml) se dosáhne absolutní meze postřehu 0.1 ng a charakteristické koncentrace 0.7 ng. Přitom, jak plyne z principu metody, lze objem vzorku zvýšit mnohonásobně.

Vzhledem k dobré reprodukovatelnosti (relativní standardní odchylka kolísá mezi 1.5 % a 4 %) a vyhovujícím tvaru kalibrační křivky (do 50 ng je přímková, pro vyšší koncentrace se mírně zakřivuje) je popsána metoda slibná pro rutinní využití. Ještě předtím bude ale nutné prostudovat vliv matrice na signál.

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

V těžené ropě může být železo přítomno v anorganické koloidně rozptýlené formě nebo ve formě organokovových sloučenin vázaných na nejtěžší asfaltenicko-pryskyřičnaté ropné podíly. Zatímco problematika anorganicky vázaného železa spadá převážně do problematiky analýzy olejů a dalších světlých frakcí, v nejtěžších ropných podílech by mělo být železo přítomno ve formě organometalických sloučenin. Podobně jako u vanadu a niklu byla i u železa pozorována závislost směrnice kalibračních křivek v xylenových roztocích na druhu organokovové sloučeniny použité ke kalibraci. I když volba vhodného rozpouštědla je prakticky omezena na xylen, nebyla problematika přímého stanovení železa, vázaného na asfaltenicko-pryskyřičnaté podíly, v xylenových roztocích dosud hodnocena.

Použitím plamene kysličník dusný - acetylén lze oproti plameni vzduch - acetylén dosáhnout podstatného snížení závislosti analytického signálu na druhu sloučeniny použité ke kalibraci. V obou plamenech se však do určité míry projevovalo nedefinované chování sloučenin v binárních směsích modelovaných "technikou přídavek". Roztoky vybraných ropných podílů byly analyzovány při dvou koncentracích vzorku v xylenu vyhodnocováním z kalibračních křivek a technikou přídavek. I při silném ředění vzorků xylenem nebyly získány hodnoty obsahu železa shodné s výsledkem referenční metody tj. po mineralizaci vzorků. Za nejpravděpodobnější vysvětlení lze pokládat rušivý vliv složité polykondenzované aromatické matrice nebo přítomnost koloidně vázaného anorganického železa, které nepřispívá k analytickému signálu. Technikou přídavek nelze rušivý vliv matrice odstranit, neboť závisí na formě přidávané organokovové sloučeniny železa. Při vyšších koncentracích vzorků se mohou vedle matričních vlivů uplatnit i transportní rušivé vlivy.

Odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod

Konference o instrumentální aktivační analýze IAA 77 byla uspořádána ve spolupráci s Československou komisí pro atomovou energii a závodní pobočkou ČVTS při Ústředních laboratořích Čs.uranového průmyslu ve dnech 20. - 24. června 1977 v Novém Boru.

Vzhledem ke stoupajícímu významu přístrojového vybavení byla na konferenci uspořádána panelová diskuse na tema: Některé problémy spektrometrie gama z hlediska používané přístrojové techniky. Diskuse byla zaměřena na zkušenosti při provozování zahraničních aparatur, na pracovní postupy při zpracování výsledků a problémy spojené s udržováním přístrojů.

V rámci konference byla uspořádána exkurze do Ústředních laboratoří ČSUP ve Stráži pod Ralskem.

Přednesené referáty byly vytištěny v časopise Radiochemical and Radioanalytical Letters a ve sborníku IAA 77.

Byly předneseny referáty :

P. K o t a s , Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem : Patnáct let aktivační analýzy v ČSSR

Z. K o s i n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Některé aktuální otázky akumulace a zpracování spekter gama

J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Zkušenosti s korekcí tvaru píku

P. D r y á k , L. K o k t a , P. N o v o t n á , Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioisotopů, Praha : Vybrané problémy při kalibraci polovodičových detektorů

J. V l č e k , Krajská hygienická stanice, Hradec Králové, M. H o š p e s , L. K o k t a , P. N o v o t n á , Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioisotopů, Praha : Analýza složených spektrálních píků

J. H r d l i č k a , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Neutronografický systém s přímým televizním zobrazením

T. B o u d a , P. K o t a s , Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem : K otázkám výběru optimální šířky kanálu ve spektrometrii záření gama.

I. O b r u s n í k , J. K u č e r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy : Digitální metody výpočtu plochy píku a meze stanovitelnosti v aktivační analýze.

Z. K o s i n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Filtrační metoda dekonvoluce spekter.

M. C h u d ý , V. H l i n k a , S. U s a č e v , P. P o v i n e c , Katedra jaderné fyziky UK, Bratislava : Porovnanie vysokointenzívnych metod spektrometrie gama používaných v aktivačnej analýze

V. K a p i š o v s k ý , J. M p r á v e k , O. J a n č í k , Výskumný ústav energetický, Jaslovské Bohunice : Gama spektrometria chladiwa jadrovej elektrárne

F. M e r t l , Centrální radioizotopová laboratoř lékařské fakulty UK, Plzeň : Stanovení některých zářičů beta a beta-gama ve vodných vzorcích pomocí detekce Čerenkova záření

J. A d a m , B. K r a c í k , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež u Prahy : Antikomptonovský spektrometr záření gama

A. M a š t a l k a , J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež u Prahy, E. P l e s l o v á - Š t i k o v á , Archeologický ústav ČSAV, Praha : Použití INAA při zjišťování příměsí a nečistot v mědi z archeologických nálezů

M. B u r i a n o v á , Státní výzkumný ústav materiálu, Praha, J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež, P. K o z e l s k ý , Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobruška : Stanovení barevných kovů v ocelích a struskách metodou neutronové aktivační analýzy

D. K u c h y ň k a , Státní výzkumný ústav ochrany materiálu, Praha, M. Š i m k o v á , K. M u d r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Problematika použití aktivační analýzy při hodnocení korozních vlastností ocelí

M. B u r i a n o v á , P. T e n d e r a , Státní výzkumný ústav materiálu, Praha, J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Stanovení mikrolegur a stopových prvků ve standardních ocelích metodou NAA

S. P o š t a , I. O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Stanovení tantalu ve standardních ocelích metodou INAA a absorpční spektrofotometrie

P. T e n d e r a , Státní výzkumný ústav materiálu, Praha : Použití aktivace deuterony a částicemi alfa v materiálovém výzkumu

A. M a š t a l k a , J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky, Řež, J. B e n e š , Ústav dozimetrie a záření ČSAV, Praha : Stanovení stopových prvků v ovzduší

A. M a š t a l k a , J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež, J. B e n e š , Ústav dozimetrie a záření ČSAV, Praha : Stanovení stopových prvků v půdách pomocí INAA

M. V o b e c k ý , Ústav experimentální mineralogie a geochemie ČSAV, Praha : Instrumentální neutronová aktivační analýza hlubokomořských manganových konkrecí

A. M a š t a l k a , J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež, A. C i m b á l n í k o v á , Geologický ústav ČSAV, Praha : Zjišťování chemického složení glaukonitů pomocí INAA

M. V o b e c k ý , Ústav experimentální mineralogie a geochemie ČSAV, Praha, L. P a v l í k , J. V a l á š e k , Izotopová laboratoř biologických ústavů ČSAV, Praha : Využití gama-gama koincidencí ⁷⁵Se k instrumentálnímu stanovení selenu

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, V. J e d i n á k o v á , Vysoká škola chemicko-technologická, Praha : Extrakční separace Eu, Gd a Yb z biologického materiálu některými terciárními a kvarterními amoniiovými solemi

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 : Separace
vzácných zemin z biologického materiálu pomocí extrakce
di (2-ethylhexyl)-fosforečnou kyselinou

J. Š i l a r , Katedra lékařské fyziky a nukleární
mediciny LHF UK, Praha : Vliv teploty na energetickou rozli-
šovací schopnost a na energetický práh scintilačních detekto-
rů

J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Praha :
Použití minipočítače při zpracování výsledků v aktivační ana-
lyze

J. H a j í č e k , Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž
pod Ralskem : Některé zkušenosti se značením podzemních vod
tritnem

J. D u d a , Geologický průzkum n.p., Ostrava :
Aplikace aktivační analýzy v geologii, geochemii a geofyzice
současný stav a perspektivy

Z. K o s i n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež :
Využití počítače EC 1010 k akumulaci spektrometrických dat

Odborná skupina rentgenospektrální analýzy

16. pracovní schůze se uskutečnila ve dnech 27. -
29.6.1977 v hotelu Topol v Davli u Prahy. Schůzi připravila
a řídila Dr.J.Waňková CSc.

V rámci schůze byla uspořádána diskuse k problemati-
ce "Vliv chemické vazby na rtg spektra a její využití k analy-
tickým účelům". Diskuse byla uspořádána společně s odbornou
skupinou lokální elektronové mikroanalýzy jako příprava na IV.
symposium XX.CSI a 7.ICAS.

Byly předneseny referáty :

Z. E r s e p k e , Výzkumný a zkušební ústav NHKG,
Ostrava : Rentgenspektrální rozbory silikátů metodou perel

Metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie se
v Nové huti K.G. analyzují : strusky, rudy, aglomeráty, žáro-
vzdorné materiály (šamoty, dinasy, magnezity, chrommagnezity,
rotafrity, ...), paliva (uhlí, koks), popely, ferroslitiny,
surové železo a litina aj. Boritanovým tavením se analyzují
rudy, šamoty, popely a z části i aglomerát, ferroslitiny, pří-
padně i jiné hmoty. Vzorky se taví v plynových, muflových a
VF-pecích. Pro předběžné zpracování se používá těchto způsobů:
žihání (též jako souběžné), oxidační pražení, rozpouštění.

Probrány jsou chemicko-fyzikální pochody při předběž-
ném zpracování i při vlastním tavení vzorku. Diskutují se vli-
vy změny hmotnosti na výsledek a metody korekce těchto vlivů,
které jsou zejména u ferroslitin dosti složité. Z fyzikálních
vlivů se práce dále zabývá vlivy specifické hmotnosti perel
jakožto funkce lící teploty a programu chlazení (tepelná hy-
stereze) a vlivy sekundární nehomogenity perel. Rovněž geo-
metrické vlastnosti perel (hladkost, rovinnost, vystředění
sférických ploch) jsou spoluurčujícími faktory spolehlivosti
rozborů.

Značná pozornost je věnována metodám vyhodnocování,
zejména modifikací metody Lucas-Tooth (LTP) (parabolické a
hyperbolické vyjádření analytické funkce) a zaváděním různých
hmotnostních korekcí. Získané analytické funkce jsou podrobně
prověřovány metodami analytické geometrie, přičemž vícerozmě-
rové funkce (představované útvary ve vícerozměrovém prostoru)
jsou analyzovány jako soustava plošných křivek ve zvolených
rovinách řezu vyšetřovanou funkcí.

V závěru jsou probrány požadavky kladené na sady
standardních referenčních materiálů a způsoby stochastického
hodnocení rozložení koncentrací v sadách.

J. W a ň k o v á , B. K n o b , F. M o u d r ý ,
 Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Použití kalibrační metody "self consistent" pro stanovení Mn, Zn, Cu a Mo v agrofritách

Byla vypracována kvantitativní metoda stanovení obsahu biogenních prvků Mn, Cu, Zn a Mo v silikátové matici $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$. K řešení tohoto úkolu bylo použito kalibrační metody "self consistent", kterou popsal Tertian v X-Ray Spectrometry 4, 52 - 61 (1975). Tato metoda je velmi vhodná především pro řešení průmyslových úkolů, protože je velmi rychlá a nevyžaduje průmyslové standardy o známém složení.

Pro řešení systému obsahujícího n stanovovaných prvků je nutno udělat $(n + 1)$ preparací modelových směsí, které poskytnou $n(n + 1)$ hodnot intenzit rentgenspektrálních linií, což je postačující pro výpočet n^2 kalibračních parametrů potřebných pro kompletní analýzu tohoto systému.

Výsledky získané touto metodou byly srovnány s výsledky získanými chemickou analýzou; shoda obou metod byla velmi dobrá. Variační koeficient pro Mn činil 3,3 %, pro zinek a molybden 4,4 % a pro Cu 5 %.

Byl učiněn pokus použít pro analýzu tohoto systému také metody Lucas-Tooth. Výsledky získané touto metodou pro námi analyzovaný systém však poskytovaly vůči výsledkům chemické analýzy větší odchylky než výsledky získané metodou "self consistent". Pravděpodobná příčina spočívá v malém počtu použitých průmyslových standardů (10) a v poměrně vysokém obsahu nestanovovaného zbytku ve vzorku.

Z. V o k á ě , Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno:
Užití RFA v cementářském průmyslu

Stručně byl vysvětlen princip skladby cementářské surovinové směsi používané k výpalu slínku a poukázáno na nutnost soustavné kontroly jejího složení z důvodu značného kolísání chemického složení základních surovin.

Optimální podmínky pro kontrolu složení surovinové směsi poskytuje metoda RFA. Její použití podstatně zlepšuje

technologický proces její úpravy a současně umožňuje v různém stupni automatizaci řízení procesu práce. Popisuje se zcela automatizovaný postup tzv. regulační smyčky pro přípravu surovinové směsi používaný v nových čs.cementárnách s nasazením řídicího počítače. Tento systém je schopen dlouhodobě zajišťovat optimální skladbu potřebné surovinové směsi a tím i optimální podmínky jejího výpalu v rotační peci.

V závěru byly uvedeny praktické provozní výsledky a poukázáno na ekonomické přínosy z hlediska nových velkokapacitních závodů. Metoda RFA má podstatný podíl na technickém rozvoji na úseku výroby cementu.

Z. V o k á ě , Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno:
Zkušenosti s použitím matematických korekcí matričního efektu v cementářských surovinách

V předneseném příspěvku byly rozebrány vlivy matrice závislé na absorpčních účincích. Tyto matriční vlivy zahrnuté v hodnotě tzv. hmotového absorpčního koeficientu je možné sledovat při hyperbolickém vyjádření kalibrační závislosti

$$(y = \frac{x}{a + b} + c).$$

Za jistých předpokladů lze provádět korekční zásahy přes parametr b , který má úzký vztah k hmotovému absorpčnímu koeficientu a tím posoudit, do jaké míry proměnnost složení může ovlivnit analytický výsledek.

Uvedeným způsobem byla sledována cementářská surovinová směs z hlediska jejího možného provozního kolísání a vyčísleny rozdíly analytických výsledků na základě změn hmotových absorpčních koeficientů v důsledku různého chemického složení.

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

21. pracovní schůze byla uspořádána ve dnech 27. - 29.6.1977 v hotelu Topol v Davli u Prahy. Schůzi připravil a řídil Ing. Václav Hulínský CSc.

Společně s odbornou skupinou rentgenospektrální analýzy byla uspořádána diskuse k referátům připravovaným na XX.CSI a 7.ICAS.

Byly předneseny přednášky :

A. R e k , VAAZ, Brno : Měření absorpčních koeficientů pomocí mikroanalýzy

K. J u r e k , Geologický ústav ČSAV, Praha,
V. H u l í n s k ý , katedra silikátů VŠCHT, Praha : Použití korekce ZAF pro mikroanalýzu skel a její správnost

P. T ů m a , Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem, P. K l í m a , Tesla - Výzkumný ústav pro sdělovací techniku, Praha : Využití elektronové mikroanalýzy pro stanovení stechiometrie vrstev s gradovaným složením u polovodičových materiálů na bázi $A^{III}B^V$

MOLEKULOVÁ SEKCE

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

10. pracovní schůze se konala dne 25.1.1977 v Ústavu fyziky pevných látek ČSAV v Praze.

Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová CSc.

Na schůzi byla podána stručná informace o spektroskopickém programu Ústavu krystalografie AV SSSR v Moskvě.

Byla přednesena přednáška :

B. S e v a s t j a n o v , Ústav krystalografie AV SSSR, Moskva : Spektroskopie excitovaných příměsí v krys-
talech

Pomocí spektroskopických metod byl studován trojmocný iont Cr v rubínu a přírodním spinelu $MgAl_2O_4$. Vzhledem k tomu, že přechod ze základního stavu je zakázaný, bylo nejprve nutno excitovat ionty Cr a měřit tedy spektrum z vyšších hladin. V přednášce byl popsán jak vlastní experiment tak výsledky, které byly diskutovány v rámci jednotného modelu.

11. pracovní schůze se konala dne 7.6.1977 v Ústavu fyziky pevných látek ČSAV v Praze.

Schůzi připravila Dr. Milena Závětová, CSc.

Byly předneseny referáty :

I. G r e g o r a , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Výpočetní programy pro rutinní analýzu konstant mřížky z vibračních spekter krystalů

M. Z á v ě t o v á , A. A b r a h á m , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Optické konstanty polovodivého TlS_2 ve spektrální oblasti 0.5 - 5 eV

L. R o s k o v c o v á , J. P a s t r ň á k , S. P a ě s o v á , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Optické vlastnosti ALN

V. V o r l í ě k , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Optical properties of semiconducting glasses in the near infrared region: intrinsic absorption edge

I. G r e g o r a , M. Z á v ě t o v á , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha, N. R y š a v á , K. K r á l , L. D o b i á š o v á , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Antiresonanční optická absorpce v blízkosti 2200 cm^{-1} v $CS_2(TCNQ)_3$

J. H u m l í ě k , E. S c h m i d t , Přírodovědecká fakulta UJEP, Brno : Teplotní závislost optických spekter Si a Ge

B. V e l i c k ý , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Spektra a elektronová struktura pevných látek

Odborná skupina vibrační spektroskopie

Ve spolupráci s Přírodovědeckou fakultou Karlovy univerzity v Praze, byl ve dnech 8. - 10.2.1977 uspořádán "Kurz měření vibračních spekter". Kurz byl určen technickým pracovníkům, kteří se zabývají měřením vibračních spekter a byl zaměřen na fundamentální otázky snímání spekter. Kurz připravil a řídil Dr. Přemysl Klíma CSc.

Přednášky byly otištěny ve sborníku "Kurz měření vibračních spekter". V rámci kurzu byla provedena cvičení na přístrojích : měření Ramanových spekter, měření IČ spekter kapalin a plynů a měření IČ spekter pevných látek.

Byly předneseny přednášky :

M. H o r á k , Ústav fyzikálních chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : IČ spektra a jejich popis

B. S t r a u c h , Přírodovědecká fakulta UK, Praha : Ramanova spektra a jejich popis

B. S t r a u c h , Přírodovědecká fakulta UK, Praha : Techniky měření Ramanových spekter

J. M o r a v e c , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Techniky měření IČ spekter

S. H i l g a r d , Přírodovědecká fakulta UK, Praha : Speciální techniky měření vibračních spekter

P. K l í m a , Tesla - Výzkumný ústav pro sdělovací techniku, Praha : Zpracování informací z vibračních spekter

Odborná skupina hmotové spektrometrie

7. pracovní schůze byla uspořádána dne 14.4.1977 v Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV v Praze.

Schůzi řídil Dr. Zdeněk Herman CSc.

Byla přednesena přednáška :

T. B a e r , Université de Paris, Orsay, Francie : Photoin - photoelectron Coincidence Measurements and Monomolecular Decomposition of Ions

Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

11. pracovná schůze byla uspořádána ve dnech 16. - 17. června 1977 v Zochove chate v Pieskoch.

Schůzi připravil Ing. Jozef Sitek CSc

Byly předneseny přednášky:

O. S c h n e e w e i s s , T. Z e m č í k , T. Ž á k ,
Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Fázové složení a magnetizace slitin Fe - Mn

Ve slitinách Fe-Mn bohatých železem je jejich fázové složení významně ovlivňováno obsahem Mn a plastickou deformací. V intervalu námi sledovaných koncentrací (10 - 20 % Mn) a relativních deformací (0 - 60 %) je fázové složení v uvedených slitinách za pokojové teploty tvořeno α - martensitem, γ - austenitem a ϵ - martensitem. Metodou Mössbauerovy spektroskopie byl stanoven relativní obsah neferomagnetických fází ($\gamma + \epsilon$) a feromagnetické fáze (α) v závislosti na obsahu Mn a na velikosti plastické deformace. Z naměřených hodnot vnitřních polí byla vypočítána magnetizace slitin a stanovena její závislost na obsahu Mn a pro vzorek se 13 % Mn závislost magnetizace α - fáze a průměrná magnetizace vzorku na plastické deformaci. Byly potvrzeny a rozšířeny naše předchozí výsledky, tj. že relativní obsah ($\gamma + \epsilon$) - fází roste se vzrůstem obsahu Mn a naopak klesá působením plastické deformace. Relativně největší vliv na fázovou transformaci mají deformace do 15 %. Pro slitiny s 16 - 20 % Mn další deformace nad 40 % působí zpětně $\epsilon \rightarrow \gamma$ transformaci. Některé anomálie na křivkách závislosti obsahu neferomagnetických fází nebo magnetizace vzorku vs. obsah Mn v oblasti kolem 12 % Mn jsou přisuzovány počátku $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformace.

J. L i p k a , katedra jadrovej fyziky a techniky
EF SVŠT, Bratislava : Určovanie konštanty anizotropie supermagnetických častíc

V posledných rokoch sa ukázalo, že Mössbauerova

spektroskopia je vhodnou metódou pre štúdium ultramalých mikrokryštálov tj. kryštalických častíc s rozmermi 10 nm alebo menej. Takéto častice vykazujú superparamagnetické chovanie. Štúdium superparamagnetizmu je užitočné nielen z hľadiska teoretického, ale tiež z hľadiska praktického využitia malých častíc v procesoch katalýzy.

V našom prípade sme študovali superparamagnetickú relaxáciu magnetitu. Priemerný rozmer častíc v troch sériách vzoriek bol 4, 6 a 10 nm. Pre jednotlivé vzorky sme merali Mössbauerové spektrá v teplotnom rozsahu 80 až 300 K. Na základe analýzy týchto spektier sme určili teplotu T_B pri ktorej je 50 % vzorky v superparamagnetickom stave. Pre teplotu T_B sme vypočítali nasledovné hodnoty konštanty anizotropie : $K = 0,75 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ pre 10 nm častice a $K = 1,30 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ pre 6 nm častice. Z týchto údajov vidíme, že hodnota konštanty anizotropie narastá so znižovaním rozmeru častíc a v porovnaní s hodnotou K pre objemový magnetit je oveľa väčšia (pre objemový Fe_3O_4 je $K = 1,18 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$). Tieto výsledky nasvedčujú tomu, že v prípade malých častíc k celkovej hodnote anizotropnej energie v značnej miere prispieva tiež tvar častice (tvarovaná anizotropia) a povrch častice (povrchová anizotropia).

O. S c h n e e w e i s s , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Struktura slitin FeSi

Ve slitině Fe-6,9 at. % Si byly metodou Mössbauerovy spektroskopie sledovány změny atomové konfigurace v závislosti na tepelném zpracování. Vzorky slitiny byly zakaleny (1370 K \rightarrow 370 K) a postupně žhánány po dobu 100 hodin v atmosféře H_2 na teplotě 623, 648, 673, 723 a 773 K. Analýzou naměřených absorpčních spekter po každém žhánání byl z relativních intenzit rozlišených složek spekter stanoven podíl atomů železa, které mají v první koordinační sféře 0, 1, 2 nebo 3 atomy křemíku. Ze změn v rozložení těchto složek je určen stav pořádku na blízko ve slitině. Nejvyššího stupně uspořádání bylo dosaženo po žhánání na teplotě 673 K. Na základě výsledků publikovaných jinými autory je usuzováno, že jde o typ blízkého

pořádku $A_{15}B$. Kritická teplota uspořádání leží kolem 673 K. Dále byly sledovány změny ve velikosti vnitřních polí H_i na jádře ^{57}Fe a velikost příspěvku ΔH_i k vnitřnímu poli způsobeného atomem Si v první koordináční sféře v závislosti na pořádku na blízko. Závislost H_i vs. žíhací teplota má parabolický průběh s minimem u 673 K.

O. S c h n e e w e i s s , T. Z e m č í k , T. Ž á k ,
Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Thermal scanning
ve slitinách Fe-Mn

Byla studována teplotní hystereze fázové transformace $\alpha - \epsilon - \gamma$ v modelové slitině Fe - 12 % Mn. Předběžné experimenty ukázaly, že je možno získat kvantitativní popis hystereze i Curieho bod poměrně jednoduše užitím metody "thermal scanning". Doba měření tak klesne z dřívějších 200 hodin na přibližně 10 až 20. Abychom se vyhnuli problémům spojeným s teplotní závislostí posuvu sledované střední čáry spektra, byl vybrán zdroj $^{57}\text{Co}/\text{Mo}$ s malým izomerním posuvem vzhledem ke kovovému železu a vložen do vakuové pícky spolu s absorberem, 30 μm silnou fólií slitiny. Lze předpokládat, že teplotní posuv emisní i absorpční čáry je shodný. V tomto uspořádání je pak možno přímo sledovat intenzitu střední čáry spektra v závislosti na teplotě vnitřku pece. Z inflexních bodů grafického znázornění této závislosti byly získány transformační teploty 400 K a 880 K pro fázové transformace $\gamma - \alpha$ resp.

$\alpha - \gamma$ a 1030 K pro magnetickou transformaci (Curieho bod).

J. S i t e k , katedra jadrovej fyziky a techniky
EP SVŠT, Bratislava : Magnetické vlastnosti amorfnej kovovej
zliatiny Fe - Ni - P - B

Príspevok sa zaoberá sledovaním magnetických vlastností amorfnej zliatiny $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ metódou Mössbauerovej spektroskopie. Spomenutá zliatina bola vyrobená metódou prudkého ochladenia z taveniny medzi rýchle rotujúcimi valcami.

Mössbauerove spektrá ukázali, že zliatina je feromagnetická. Atómy Fe sa nachádzajú vo viacerých okoliach s rôznymi hodnotami intenzít vnútorného magnetického poľa, ktoré sú

rozložené s pravdepodobnosťou sledujúcou Gaussovu krivku okolo dvoch maximálnych hodnôt $H_1 = 18,61 \text{ MA m}^{-1}$ a $H_2 = 20,76 \text{ MA m}^{-1}$. Z analýzy spektier vyplynulo, že obom prevládajúcim okoliám prislúchajú i zložky tzv. "nízkeho magnetického poľa" s intenzitami $H_{1N} = 2,6 \text{ MA m}^{-1}$ a $H_{2N} = 3,4 \text{ MA m}^{-1}$. Pôvod tohto poľa zatiaľ nie je doteraz dostatočne objasnený.

K. Z a p l e t a l , Geofyzika n.p., Brno : Mössbauerova spektra prírodných nestechiometrických magnetitů

Mössbauerova spektra magnetitů ze serpentinitů tvoří zvláštní skupinu mezi spektry magnetitů vyseparovaných z různých typů hornin; vykazují nízké hodnoty poměru ploch B : A sextetů vzhledem ke stechiometrickému magnetitu Fe_3O_4 , přičemž linie spekter zůstávají poměrně úzké. Poměry ploch B : A jsou značně rozdílné pro magnetitity z jednotlivých lokalit serpentinitů Českomoravské vrchoviny.

Spektra byla interpretována pomocí výsledků termomagnetických měření a elektronové mikroanalýzy. Curieovy teploty vzorků jsou vyšší než T_c pro Fe_3O_4 , což může být způsobeno substitucí magnetitů niklem nebo výskytem vakancí v jejich struktuře. Elektronovou mikroanalýzou zrn magnetitů bylo z kationtů zjištěno pouze Fe, přesnost analýzy však byla nedostatečná pro odlišení vzorků jednotlivých lokalit.

Na základě výsledků výše uvedených metod lze specifický tvar Mössbauerových spekter magnetitů ze serpentinitů vysvětlit výskytem vakancí Fe ve struktuře těchto magnetitů. Na syntetických vzorcích serie magnetit - maghemit ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) bylo zjištěno, že se zvyšujícím se množstvím vakancí Fe v oktaedrických B polohách klesá intenzita B sextetu, zvyšuje se hyperjemné magnetické pole A sextetu a rozšiřují se linie spektra. Tyto jevy byly pozorovány také u našich přírodních vzorků. Prozatím nelze určit, zda vakance se vyskytují také v A polohách našich přírodních nestechiometrických magnetitů, protože neznáme s dostatečnou přesností jejich chemické složení.

P. V r a b ě k , katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Štúdium relaxačných procesov

V príspevku bolo poukázané všeobecne na podmienky, za akých možno študovať relaxačné procesy pomocou Mössbauerovej spektroskopie. Bližšie bola popísaná relaxácia spinu iónu železa Fe^{3+} v paramagnetických látkach a jej vplyv na hyperjemné interakcie rezonančného jadra. Rozobrali sa tu dva najdôležitejšie typy relaxácie : spin-mriežková a spin-spinová relaxácia. Najväčšia pozornosť sa venovala prípadu rýchlej relaxácie - tj. takej, keď relaxačný čas je malý v porovnaní s periódou Larmorovej precesie magnetického momentu jadra v hyperjemnom magnetickom poli na jadre. Na záver boli uvedené aj praktické aplikácie štúdia relaxačných javov - skúmanie zamrznutých vodných roztokov, sledovanie sily chemickej väzby a štúdium biologických systémov.

Odborná skupina elektronové spektroskopie a fotochemie

7. pracovná schůze se uskutečnila ve dnech 22. - 24.6.1977 v Pezinské Babe. V rámci pracovnej schůze byla uspořádána exkurze do Ústavu polymérů SAV v Bratislavě. Schůzi připravil Ing. Miloš Nepraš CSc.

Byly předneseny přednášky :

M. N e p r a š , Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice : Luminiscence aminoantrachinonů

P. M a d e r , katedra biologických základů rostlinné výroby VŠZ, Praha : Fluorescence chlorofylu

J. N a u š , Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice : Fluorescence chlorofylu

J. M a c h , VŠCHT, Pardubice : Úloha singletového kyslíku ve fotochemii

KOMISE

Přístrojová komise

Vysoká škola strojní a elektrotechnická, Nejedlého sady 14 306 14 Plzeň, hledá ke koupi či zapůjčení páskovou wolframovou lampu, aby mohli dosavadní pracovní oblast od 500 μm rozšířit na oblast od 360 μm . Škola je ochotna recipročně zapůjčit absolutně černé těleso, které dosud při měření používají.

Vysoká škola zemědělská, Praha 6 - Suchbátka (Ing. Pabiánová) nabízí spektrograf ISP 51 s příslušenstvím a kamerou UF 89 (pracovní rozsah 3600 - 10000 Å, ohnisková vzdálenost 800 mm).

Moravské chemické závody n.p., odbor TRaV (Ing. Kožuch) 709 03 Ostrava 1, odprodá za celkovou zůstatkovou cenu 30 000 Kčs velmi zachovalý mřížkový spektrograf PGS 2 na originálních dřevěných stolech s generátorem UBI I (nepoužívaný) a s rychlofotometrem, spojeným se zapisovačem G1 B1. Vše je od firmy Zeiss - Jena. Odvoz nutno zajistit vlastním dopravním prostředkem. (Vyřizují : Ing. Šourek, Ing. Hejda).

Dne 11.února 1977 zemřel ve věku 40 let

RNDr. Tibor H a m a c s e k ,

pracovník oborového podniku Škoda v Plzni.

Jeho odchodem ztrácíme obětavého funkcionáře a
odborníka v oblasti vizuální spektrochemické analýzy.

Čest jeho památce !

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

Za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan CSc.

Redakce P.Vampolová. Redakční uzávěrka srpen 1977

Pouze pro vnitřní potřebu.