



Československá spektroskopická společnost

Bulletin

28

1978

Čs. spektroskopická spol.
pří ČSAV
K N I H O V N A
Přirůstk. č. 141

Bulletin

Číslo 28

červen 1978

25. schůze hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti při ČSAV se konala dne 22. května 1978 v Národním technickém muzeu v Praze 7.

Z nejdůležitějších závěrů uvádíme:

Ing. Trška podal zprávu o činnosti předsednictva. Začátkem roku byl rozeslán dotazník všem členům Společnosti, na jehož podkladě byl sestaven nový adresář. K dnešnímu dni má Společnost 714 členů.

Dr. Rubeška přednesl plán činnosti na 2. polovinu roku 1978. V září bude uspořádán seminář odborné skupiny atomové absorpční a plamenové spektroskopie v Červenom Kláštore. Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy pořádá v září letní školu.

Kurz automatické spektrometrie se koná v říjnu v Ostravě. V říjnu bude v Churánově uspořádán seminář o použití spektroskopických metod pro zajišťování atmosférických škodlivin. 23. schůze atomové sekce se bude konat v listopadu v Brně. V. mezinárodní seminář o IČ spektroskopii se koná v září v Liblicích.

NMR symposium, které pořádá VŠCHT ve spolupráci s Čs. spektroskopickou společností se koná v říjnu v Chlumu u Třeboně.

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

22.pracovní schůze na tema "Podmínky uplatnění spektrochemických analytických metod při racionalizaci výroby a výzkumu" byla uspořádána ve dnech 31.5. a 1.6.1978 v Olomouci.

Schůzi připravil a řídil Dr.Jan Mráz.

Součástí pracovní schůze byla brainstormingová porada k problematice "Zaměření výzkumu zabezpečujícího další rozvoj a využití spektrochemických analytických metod".

Byly předneseny přednášky:

J. M r á z , VÚ ČKD , Praha: Úvod k tematickému zasedání sekce.

XV.sjezd KSČ zdůraznil, že už dnes a se vzrůstající intenzitou v dalším vývoji budeme potřebovat nejen nové druhy produkce a nové kvality práce, ale především vysokou inovační aktivitu a schopnost pružně se přizpůsobovat celé řadě nových společenských nároků a vnějších vlivů, které budou působit na naši společnost.

Sledujeme-li z těchto aspektů průběh socialistické přestavby naší společnosti zjišťujeme takovou dynamiku našeho rozvoje, jakou jsme dosud nikdy nepoznali. Současně je zřejmé, že další rozvoj této dynamiky v podmínkách velmi složitých procesů lze úspěšně řídit pouze na vědeckých základech.

Strategie rozvoje naší společnosti v hospodářské oblasti vychází z prognóz a dlouhodobých výhledů rozvoje a je shrnuta v komplexech usnesení vlády ČSSR orientovaných v rozvoji palivoenergetické základny na:

- intenzivní rozvoj zdrojů tuzemských paliv,
- zvýšení dovozu ropy a zemního plynu,
- budování progresivních výrobních a přenosových energetických zařízení,
- urychlené budování jaderné energetiky,
- dosažení maximálních úspor u všech druhů energie ve spotřebě.

V rozvoji strojírenství jde o :

- výrazné zvýšení objemu strojírenské produkce do roku 1990 na cca 2,9-násobek při růstu dodávek pro vývoz 3,8-krát;
- zvýšení užitkových hodnot strojírenských výrobků, realizovaných v kratších inovačních cyklech ;
- modernizaci a přestavbu strojírenské výrobní základny s přechodem na vyšší stupeň automatizace komplexně řešených výrobních úseků, využitím nejúčinnějších technologií, výpočetní techniky a vědeckých metod organizace a řízení, zaměřených na dosažení většího zhodnocení materiálů, energií a živé práce.

V rozvoji metalurgie jde o :

- podstatné zvýšení výroby surového železa, ocelí pro dynamický rozvoj strojírenství a na vývoz;
- podstatné zvýšení dovozu železorudných surovin a řady neželezných kovů;
- překonání současného zaostávání produktivity práce oproti některým technicky vyspělým státům;
- výrazné změny technologických procesů především ve výrobě ocelí;
- zvyšování kvality a žádoucí změny sortimentu výrobků;
- relativní snížení energetické náročnosti hutnictví železa a snižování měrné spotřeby koksu;
- podstatné zkvalitnění a zvýšení sběru železného odpadu;
- intenzifikace využití čs. rudné základny.

V rozvoji chemického průmyslu jde o :

- podstatně vyšší zhodnocení dovážených surovin, především ropy;
- změnu nároků na suroviny přesunem z anorganických surovinových bází na organickou;
- rozvoj produkce plastických hmot;
- zavedení nových procesů, umožňujících úsporu živé práce, energie a surovin.

V rozvoji stavebnictví a jeho materiálové základny jde o :

- zavádění pokrokových technologií, konstrukcí, materiálů a mechanizačních prostředků;
- komplexní řešení životnosti, demolic a opětovného využití materiálů.

V rozvoji dopravy je třeba:

- ve veřejné přepravě osob zvyšovat kvalitu poskytovaných služeb; přednostně řešit problémy hromadné městské dopravy a propustnosti dopravních sítí a uzlů;
- řešit problémy vlivu rozvoje individuálního motorismu;
- ve všech druzích dopravy modernizovat přepravní prostředky a opravárenství.

Uvedené úkoly, uložené XV.sjezdem KSČ, jsou systematicky rozpracovávány v plenárních zasedáních ÚV KSČ a jasně vytyčují strategii našeho rozvoje. Zabezpečení všech uvedených úloh je bezprostředně spojené s dalším rozvojem a využitím československého vědeckovýzkumného potenciálu. Tento potenciál, cílevědomě budovaný již od prvních roků socialistického státu, představuje v současné době víc jak 160.000 pracovníků soustředěných do cca 400 samostatných výzkumných ústavů a téměř 2000 drobných výzkumných a vývojových pracovišť. V porovnání s průmyslově vyspělými státy se ukazuje, že jsme v kvantitativním rozvoji dosáhli úroveň vyspělých států s analogickými podmínkami. Z toho vyplývá i oprávněný požadavek, abychom od československé výzkumné a vývojové základny požadovali účinnější přínos pro rozvoj národního hospodářství, a aby v mnohem větší míře plnila úlohu jednoho

ze základních inovačních zdrojů československé ekonomiky.

Tato úloha je v rámci zabezpečování souboru úkolů XV.sjezdu a závěrů 11.pléna ÚV KSČ mimořádně závažná. Podmínky, ve kterých plníme plán, kladou velké nároky na zvyšování kvality výrobků, vyžadují uplatňovat progresivní technologie, racionální a progresivní organizaci práce, vysoce účinné metody řízení - souhrnně řečeno metody a nástroje vedoucí k vysoké efektivnosti a racionalitě ekonomického vývoje.

Jestliže se 11.plénium ÚV KSČ vrátilo k těmto otázkám a formulovalo požadavek komplexně zvládnout a plánovitě řídit cyklus výzkum-vývoj-výroba-užití, stejně jako požadavek energického odstraňování bariér stojících v cestě realizaci vědeckotechnického rozvoje, je potřebné vidět bezprostřední spojení této úlohy s odkrýváním dalších rezerv, které v této oblasti ještě jsou.

Tímto směrem je třeba zaměřit i činnost našich spektrochemických pracovišť.

E. P l š k o , Geologický ústav Přírodovědeckej fakulty UK, Bratislava: Uplatnenie spektrochemických metód pri racionalizácii v geológii.

Vyzdvihol sa význam teórie sústav, teórie hier a teórie informácií pre hodnotenie analytických postupov a pre prípravu kádrov. V krátkosti sa uviedli i princípy uvedených teórií a možnosti ich využitia pri racionalizovaní spektrochemických postupov.

Poukázalo sa na možnosti zlepšenia základných parametrov spektrochemickej analýzy a to dôkazuschopnosti, presnosti, správnosti a selektivity, ako aj na súvislosť tých-to parametrov s parametrami ekonomickými, ku ktorým počítame dobu analýzy, jej cenu, potrebu prístrojov a kádrov.

S ohľadom na cieľ vykonávanej analýzy sa zhodnotili prednosti a nedostatky fotografickej a fotoelektrickej detekcie spektier. V ďalšom sa hodnotil vplyv potreby úpravy vzorky a použitia rôznych zdrojov budenia spektra pre materiály práškové a pre roztoky.

Záverom sa aplikovali uvedené všeobecné zákonitosti na spektrochemickú analýzu stopových prvkov v geologických materiáloch a vyvodili sa uzávery pre zvýšenie ich výkonnosti využitím technických i organizačných racionalizačných opatrení.

K. K u b o ň , VZÚ NHKG, Ostrava: Využití spektrochemické analýzy pro racionalizaci v hutních provozech a v hutním výzkumu.

Dvacetiletý vývoj automatické spektrometrie byl v prvé řadě soustředěn na hutnictví železa a neželezných kovů. Od prvních optických nevakuových spektrometrů k vakuovým optickým spektrometrům až k rtg fluorescenčním spektrometrům a k integrovaným analytickým systémům je možno charakterizovat tento vývoj.

Tři směry jsou v integrovaných analytických systémech sledovány:

- 1) vakuově-optický systém řízený minipočítači PDP 8 a PDP 11
- 2) rentgenfluorescenční systém obdobně řízený minipočítači PDP 8 a PDP 11
- 3) kombinovaný systém předchozích, rozšířený o analyzátory uhlíku, kyslíku, vodíku, dusíku a síry a hmotnostní spektrometry pro topné plyny.

Jsou uváděny konkrétní příklady systémů.

Je diskutována otázka odběru a úpravy vzorku kovů a oxidických materiálů, nároky na kvalifikaci pracovníků a problémy spojené s rozvojem jednotlivých metod.

Odborná skupina spektroskopie kovů

5. pracovní schůze byla uspořádána dne 31.5.1978 v Olomouci.

Schůzi připravila a řídila Ing. Oldřiška Staňková.

V úvodu seznámila účastníky se současným stavem spektrochemické analýzy v oboru metalurgie a s plánem odborné skupiny na rok 1979. V diskusi, která se zaměřila na dal-

ší odbornou náplň činnosti odborné skupiny, se účastníci shodli na tom, že důležitou pomůckou bude plánovaná do-tazníková akce, která má proběhnout na podzim 1978. Z této akce by mělo především vyplynout:

- 1) které pracoviště používá pouze klasickou metodu spektrochemické analýzy
- 2) zájem o teoretickou či experimentální náplň
- 3) zájem o předávání výsledků partnerských pracovišť
- 4) zájem o spolupráci na řešených úkolech
- 5) zájem o možnost dalšího školení v oboru spektr. analýzy
- 6) zájem o uspořádání dalšího školení o využívání matematických a statistických metod.

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiálů

10. pracovní schůze byla uspořádána ve dnech 31.5. a 1.6.1978 v Olomouci.

Schůzi připravila a řídila Dr. Jana Kubová.

Byly předneseny přednášky:

Ž. R y b á r o v á , Katedra chemie Hutnické fakulty VŠT, Košice: Radiálne rozloženie charakteristických parametrov oblúčovej plazmy.

Stav oblúčovej plazmy je určený axiálnym a radiálnym rozložením jej charakteristických parametrov, t.j. teploty a elektrónového tlaku. Tieto sa stanovujú pomocou intenzít spektrálnych čiar, ktoré v dôsledku závislosti od teploty vykazujú taktiež radiálne rozloženie.

Radiálne rozloženie teploty a elektrónového tlaku sa stanovilo pre oblúk striedavého prúdu s počtom zápalov 100 \pm pre päť rôznych zmesí. Ako termometrický prvok slúžil Zn, asice jeho atómové čiary 307,6 a 307,2 nm a ako manometrický Mg s atómovou čiarou 294,2 a iónovou 292,8 nm. Osové teploty ako aj teplotné gradienty radiálneho rozloženia vykazujú závislosť od výšky ionizačného potenciálu prvku a od jeho obsahu v zmesi. U elektrónového tlaku bola

potvrdená predtým stanovená závislosť od teploty.

U oblúka jednosmerného prúdu sa sledoval aj vplyv veľkosti a polarít nosnej elektródy na radiálne rozloženie teploty a elektrónového tlaku a to u zmesi sintrovanej magnézie bez prídavku a s prídavkom uhličitanu lítneho. Získané hodnoty sú nižšie a tiež teplotné gradienty v priosovej oblasti sú v porovnaní s oblúkom striedavého prúdu veľmi nízke.

E. J e z n á a J. R í š o v á , Katedra analytickej chémie CHTF SVŠT, Bratislava: Spektrochemické štúdium, identifikácia a stanovenie stopových prvkov v etylénbisditio-karbamináne manganatozinočnatom typu Mankozeb.

Práca sa zaoberá spektrochemickým štúdiom Mn, Zn a stopových prvkov Cu, Ni, Al, Ca, Mg a Si vo fungicídnom prípravku etylénbisditio-karbaminánu manganatozinočnatého technického názvu Mankozeb.

Na riešenie úlohy sa zvolila prášková emisná spektrografická metóda. Organická vzorka sa pred spektrochemickým spracovaním nemineralizovala ani ináč chemicky nespracovala. Upravovala sa len prídavkom chemických prímiesí a riedila spektrálne čistým uhlíkom. Sledovali sa vlastnosti rubídnych, céznych, lítnych, sódných, vápenatých a bárnatých solí ako spektrálnych prísad. Časový priebeh a rovnomernosť vypracovania mikrozložiek a makrozložiek vzorky sa sledovali pomocou intenzitne časových kriviek $I=f/t$ a relatívne vyparovanie jednotlivých zložiek z priebehu vzťahových kriviek $\Sigma I_x = f / \Sigma I_y$.

Najpriaznivejšie priebehy uvedených závislostí sa dosiahli pri použití $Ba/NO_3/2+C$ v pomere 1:3. Ako porovnávací prvok sa použil mangán prítomný v Mankozebe ako makrozložka. Najlepšie priebehy uvedených závislostí sa dosiahli pri použití spektrálnej prísady zmiešanej s technickým Mankozebom v pomere 9:1.

Experimentálne podmienky pri práci boli nasledovné: mriežkový spektrograf PGS-2, mriežka 651 vrypov/mm, poriadok prvý, zdroj - oblúk striedavého prúdu intenzity 7A,

rozsah vlnových dĺžok 235-410 nm, nosná elektróda SU-302, ElektrokARBÓN, n.p. Topočany, čas budenia - úplné odparenie vzorky cca 120 s. Pri kvantitatívnej analýze sa použila adičná metóda. Sledované prvky sa primiešali vo forme anorganických zlúčenín $/CuSO_4, NiO, Al_2O_3, CaO, MgO$ a $SiO_2/$ ako aj vo forme DTC komplexov. Získané výsledky potvrdili, že druh zlúčeniny nemá podstatný vplyv pri stopovej analýze na vyparovacie krivky.

Hodnoty relatívnej smerodajnej odchýlky $s_{c\%}$ sa pohybujú od 3 do 18%. Nejnižšia hodnota medze stanoviteľnosti sa zistila pre Cu $1 \mu g/g$ a najvyššia pre Mg $324 \mu g/g$.

Správnosť výsledkov sa overovala polarografickou analýzou a atomovou absorpčnou spektrometriou, pričom vzorka Mankozebu bola podrobená mokrej mineralizácii zmesou 5 ml H_2SO_4 a 0,5 ml HNO_3 .

Z. Č i l l í k o v á , Geologický ústav D.Štúra, Bratislava: Semikvantitatívne spektrochemické stanovenie stopových prvkov v horninách pomocou rotačného sektora.

Práca sa zaoberá problémom merania intenzity spektrálnych čiar.

Pri použití log rotačného sektora sa zachytia na fotografickej doske čiary vo tvare rôzne vysokých klinov. Meranie spektrálnych čiar sa robí jednoducho pomocou milimetrového papiera na projektore.

Uvedený spôsob merania intenzity čiar bol aplikovaný na dva rôzne spektrografy:

mriežkový spektrograf PGS - 2

veľký hranolový autokolimačný spektrograf Hilger E - 492

Na overenie kontroly správnosti metódy boli použité SFM: G - 2, GM, GA, ZGI - GH /PGS - 2/

GSP - 1, AGV - 1, BCR - 1, G - 2 /Hilger E - 492/

Presnosť uvedeného spôsobu a správnosť dosiahnutých výsledkov bola zistená výpočtom štandardných odchýlok $/s = \pm 0,12/$ a relatívnych štandardných odchýlok $/s_r = \pm 33\%.$

Spôsoby merania intenzity za použitia rotačného sektora bez korekcie na vnútorný provnávací prvok a po korigovaní na vnútorný porovnávací prvok /Pd, In/ boli porovnané na základe F testu pre každý stanovovaný prvok $F_{\text{exp}} = 2 /$. Po porovnaní F_{exp} a tabelovanej hodnoty $F_k = 2,4833$ na úrovni 95% pravdepodobnosti, vyplýva, že výsledky meraní pre jednotlivé stanovované prvky sú rovnako presné.

Správnosť získaných hodnôt koncentrácií bola overená zostrojením regresných priamok.

Dostatočná dôkazoschopnosť, presnosť, ako aj možnosť aplikácie na rôzne spektrálne prístroje uvedeného spôsobu za použitia zodpovedajúcej bázy zaisťujú vzhľadom na jeho rýchlosť a pomernú jednoduchosť dobré použitie pri analýzach stopových prvkov, najmä v geologických materiáloch.

G. K u p ě o , Geologický ústav D.Štúra, Bratislava:
Stanovenie volfrámu vo vzorkách kremeň shelitovej formácie.

Bola vypracovaná metóda na stanovenie volfrámu v kremitych horninách. Rozsah koncentrácií je 0,001% až 3,16%. Pôvodná vzorka sa mieša s rovnakým dielom prísady $\text{AgCl} + \text{C} / 2$ diely AgCl , 1 diel $\text{C} /$. Pri obsahoch nad 0,31% sa vzorka riedi s rovnakým dielom kremeňa. Pre nízke obsahy je vhodná analytická čiara 429,4 nm a čiara porovnávacieho prvku, ktorý je v tomto prípade Ag je 431,1 nm. Možno použiť i čiary v ultrafialovom rozsahu 294,6 nm. V tomto prípade je ako porovnávací prvok paládium, ktoré sa primieša do uhlíka. Spektrá boli nasnímané na spektrografe STE-1, ale môže byť aj PGS-2, po prípade Hilger E 492 (pre ultrafialový rozsah spektra). K excitácii spektier bol použitý rovnosmerný prúd o intenzite 10 amp., nosná elektróda bola zapojená na kladný pól zdroja. Elektródy SU 103, priemer krátera 2,5 mm, protielektróda SW 103, zúžená na priemer 2 mm. Reprodukateľnosť stanovení je $\pm 9,4\%$ u čiary 294,6 nm. Vzorky i standardy sa snímajú trikrát. Správnosť výsledkov je dobrá.

A. B i e l i k o v á , BEZ n.p., Bratislava:
Možnosti spektrochemického stanovenia fluóru v geologických materiáloch.

Bolo vypracované spektrochemické stanovenie fluóru v geologických materiáloch z molekulového spektra CaF vo viditeľnej oblasti.

Pomocou uhlíkových predstandardov sa zistili najvhodnejšie podmienky tvorby monofluoridu vápnika, optimálne podmienky budenia spektier, spôsob vyparovania zložiek CaF , Ca a B do plazmy oblúkového výboja. Sledovalo sa axiálne i radiálne rozloženie intenzity žiarenia radikálu CaF . Boli zmerané vlnové dĺžky prvých dvoch hrán molekulového pásu CaF , ktoré sa používali k vyhodnocovaniu (CaF 529, 129 nm; 529, 311 nm). Zistené experimentálne podmienky sa v ďalšom aplikovali na geologický materiál - žulu. Ako porovnávací prvok sa použila meď (Cu : 521, 800 nm). Na overenie správnosti metódy sa použili štandardné referenčné materiály kremičitanových hornín. Reprodukateľnosť je $\pm 23\%$, čo v prípade dvoch paralelných analýz predstavuje $\pm 16\%$ -nú chybu. Koncentračné rozmezíe, v ktorom možno dospieť k správnym výsledkom je 1000 - 3500 ppm, v oblasti koncentrácií od 30 ppm do 1000 ppm dostávame výsledky podhodnotené a nad 3500 ppm výsledky nadhodnotené.

L. B l a h ú t , Geologický prieskum: n.p., Spišská Nová Ves: Automatický roztokový analyzátor s ICP plazmou.

Prístroj fy ARL je stavaný na 36 prvkov a je riadený počítačom PDP-11/05 od fy DEC. Jeho pracovná rýchlosť je asi 1 milión základných operácií za sekundu. Budenie vzorky sa uskutočňuje v argónovej indukčne viazanej plazme. Zdrojom energie pre jej vytváranie je generátor vysoko frekvenčného prúdu o frekvencii 27,120 MHz, s výkonom do budiacej cievky asi 1250 W. Veľký teplotný gradient v plazme (na 3 cm výšky je rozdiel teplôt asi 3000-4000 °C) umožňuje výber najoptimálnejšej teploty na dosiahnutie čo najlepšej citlivosti a reprodukateľnosti a to pre každý prvok, keďže prístroj je sekvenčný.

Podľa očakávania je matrix efekt oveľa menší ako pri

klasickéj spektrálnej analýze a to zrejme z dôvodu vysokej teploty a inertnej atmosféry, ale na druhej strane boli zistené iné rušivé vplyvy. Rušivé vplyvy matrice eliminujeme matematickými korekciami, ktoré sú zabudované v dodanom programe SAP - 11/33 CC.

V súčasnosti najpoužívanejším rozkladom na mokrej ceste je rozklad so smesou kyseliny dusičnej a soľnej. Z rozkladov na suchej ceste využívame najmä sintráciu pri nízkej teplote s peroxidom sodíka a tavenie s rôznymi tavicími činidlami, pričom analyzovaný roztok musí byť alkalický.

Medze dôkazu dosiahnuté v roztokoch o koncentrácií vzorky 2-4g/100 ml roztoku (medze dôkazu sú vyjadrené v ppm na pevnú vzorku) boli pre niektoré prvky nasledovné:

Cu - 1	Cd - 2	Mo - 2	V - 3
Pb - 5 - 10	Ni - 3	W - 2-3	B - 2
Zn - 5-15	Co - 3	Cr - 3	Ba - 10-20

Presnosť je približne rovnaká ako pri atómovej absorpčnej spektrofotometrii. Správnosť bola overovaná jednak na štandardných vzorkách a jednak porovnaním výsledkov analyzovaných vzoriek metódami AAS, spektrálnou emisnou analýzou a klasickou analýzou.

Odborná skupina automatické spektroskopie v hutníctví

Ve spolupráci s ČVTS-KV spoločnosti slévárenské v Ostravě a ZP ČVTS Uničovských strojírén uspořádala odborná skupina "Dny nové techniky" ve dnech 30.-31.5.1978 ve Starém Městě pod Sněžníkem.

Seminář se zabýval problematikou z oblasti přístrojové techniky a metodiky stanovení na úseku hutní analytiky.

SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina vibrační spektroskopie

Kurz měření vibračních spekter byl uspořádán ve dnech 30.1. - 2.2.1978 a ve dnech 5. - 8.6.1978. Pro velký zájem museli být účastníci rozděleni do dvou skupin. Celkem kurz absolvovalo 31 zájemců.

Kurz připravil a řídil Dr. Bohuslav Strauch, CSc.

Byly předneseny přednášky:

M. H o r á k , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : IČ spektra a jejich popis, stupnice a kalibrace, zdroje chyb.

Presentace spekter a jejich interpretace.

V. Š á r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy: Technika měření IČ spekter a příprava vzorků.

V. Š á r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy; F. H a n o u s e k , Ústav anorganické chemie ČSAV, Řež : Speciální techniky měření IČ spekter.

S. H i l g a r d , Přírodovědecká fakulta Karlovy univerzity, Praha : Speciální techniky měření IČ spekter.

J. Š i l h a , Přírodovědecká fakulta Karlovy univerzity, Praha : Odrázová spektroskopie.

B. S t r a u c h , Přírodovědecká fakulta Karlovy univerzity, Praha : Ramanova spektra, jejich popis a vztah k IČ.

Technika měření Ramanových spekter.

Literatura, zpracování spekter, dokumentace a falešné pásy ve spektrech.

Součástí kurzu byla praktická cvičení.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

12. pracovní schůze byla uspořádána 23.2.1978 v Ústavu fyziky pevných látek ČSAV v Praze.

Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová CSc.

Byly předneseny přednášky:

F. L u k e š , Katedra fyziky pevné fáze, Přírodovědecká fakulta UJEP, Brno : Elektroreflexe a elektroabsorpce pevných látek.

I. Historický úvod. Klasifikace elektrooptických jevů. Omezení na krystalické látky a mezipásové přechody v polovodičích.

II. Vymezení vlivu elektrického pole na krystal - změna potenciální energie elektronů a mřížky. Důsledek této změny pro dielektrickou konstantu - obecně se jedná o vliv na sdruženou hustotu stavů, mohutnost oscilátoru a rozdělovací funkci. Teoretické výsledky vyjadřující změnu dielektrické konstanty (její reálné i imaginární části) v okolí kritických bodů M_0 , M_1 , M_2 , M_3 , průběh elektroreflexních (elektroabsorpčních) spekter v případě homogenního elektrického pole. Tento jednoduchý případ se však ve skutečnosti nevyskytuje.

III. Komplikace jednoduchého modelu uvažovaného v kap. II: a) nehomogenní elektrické pole; b) vliv rozšiřovacího parametru Γ souvisejícího s konečnou dobou života elektronu v excitovaném stavu; c) ve většině případů se modulace nedá provést z "flat-bandu"; d) vliv excitonů, obecně

coulombovských interakcí. Důsledkem všech těchto komplikací je, že interpretace experimentálních křivek je krajně obtížná a získané hodnoty, např. energie kritických bodů, velikost rozšiřovacích parametrů, mezipásová redukovaná hmotnost a typ kritického bodu jsou nepřesné, resp. se nedají spolehlivě určit.

IV. Experiment: a) podélný, b) příčný elektroreflexní jev. Principiální schema experimentální uspořádání:

a) struktura kovdielektrická vrstva - polovodič; b) Schottkyho bariéra; c) elektrolytická metoda. Experimentální výsledky.

V. Elektroreflexe ve slabém elektrickém poli, Aspnesova teorie. Ta umožňuje určit přesně výš uvedené parametry, např. energii kritických bodů u Ge, GaAs a dalších polovodičů se podařilo v oblasti asi do 5 eV určit s přesností až 1 meV. Diskuse experimentálních výsledků.

VI. Speciální problémy: elektroreflexe v oblasti do 35 eV; elektroreflexní spektra silně legovaných polovodičů - efekt obsazení pásů; elektroabsorpce; fotoreflexe; magnetoreflexe.

E. S c h m i d t , Katedra fyziky pevné fáze, Přírodovědecká fakulta UJEP, Brno : Termoreflexe, piezoreflexe a některé další modulační techniky.

Studium optických vlastností pevných látek je jednou z účinných metod poznání jejich fyzikální podstaty. V oblasti vlastní absorpce se spektra nejčastěji interpretují v pojmech tzv. kritických bodů, jejich kvantitativní charakter není však možné prakticky zjistit prostředky klasické spektroskopie.

Modulační spektroskopie přinesla zásadní pokrok v tom, že modulační spektra jsou značně ostřejší, struktura jednotlivých kritických bodů je výraznější a v řadě případů byla technika tak zlepšena, že je možný i kvantitativní popis, tj. lze určit typ kritického bodu, jeho energii a rozšiřovací parametr. Experimentální uspořádání, s výjimkou modulace vlnové délky, je relativně jednoduché, výsledky jsou málo závislé na kvalitě povrchu vzorků, lze pracovat v širokém spektrálním oboru a vyšší nároky jsou pouze na elektronickou část zařízení.

Pro získání derivačních spekter bez ovlivnění vzorku byla vyvinuta zmíněná modulace vlnovou délkou. Z izotropních změn se pro modulaci používá především teplota (termoreflexe, termoabsorpce) a pro anizotropní změny, vynecháme-li elektrické a magnetické pole, jednosměrný tlak (piezoreflexe, piezoabsorpce). Zmíněné metody přinesly celou řadu nových experimentálních výsledků. Osvědčený princip modulace vedl k vývoji nových modulačních technik jako je rotoreflexe, derivate úhlu dopadu, automatisovaná elipsometrie, polarizační modulace, atd.; a rovněž se uplatnil v externí spektrální UV oblasti až do 100 eV.

V současné době modulační spektroskopie nabízí celou řadu technik pro hlubší a podrobnější studium optických vlastností pevných látek a umožňuje jejich hlubší pochopení. Našla uplatnění i v řadě mezních oblastí s fyzikou, jako je biologie, chemie apod.

Odborná skupina spektroskopie a fotochemie

8. pracovní schůze na tema "Rychlé spektroskopie" byla uspořádána dne 11.5.1978 na VŠCHT v Pardubicích. Schůzi připravil a řídil Ing. Miloš Nepraš CSc.

Bylo předneseno několik krátkých referátů a řešeny organizační záležitosti.

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

Ve spolupráci s Ústavem makromolekulární chemie ČSAV byl uspořádán pracovní seminář "Zkušenosti z provozu rastrovacích elektronových mikroskopů JSM 35" dne 12.1.1978.

Byly předneseny přednášky:

Z. P e l z b a u e r , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha: Přehled přístrojového vybavení v rastrovací elektronové mikroskopii v ČSSR a zkušenosti z tříletého provozu JSM 35.

V. K a l o u s k o v á , Výzkumný ústav vlnařský, Brno : Zkušenosti s videomagnetofonem a fotografickým záznamem obrazu na JSM 35.

J. V a c u l í k , Výzkumný ústav kožedělný, Otrokovice : Zkušenosti s použitím Cryocanu.

D. F r ě a l o v á , D. J a k u b e k o v á , Výzkumný ústav inženýrských staveb, Bratislava : Spojení analyzátoru Ortec s JSM 35 pro silikátové materiály.

M. K o v á č , J. A n d r í k , Ústav technickej kybernetiky SAV, Bratislava : Využití JSM 35 v mikroelektronice.

R. A u t r a t a , Ústav přístrojové techniky ČSAV,
Brno : Scintilátory pro rastrovací elektronové mikroskopy.

T. Š i m e č e k , Ústav fyziky pevných látek ČSAV,
Praha : Využití adaptérů elektromotorické síly a katodolumi-
niscence ve spojení s JSM 35.

F. L e d n i c k ý , Ústav makromolekulární chemie
ČSAV, Praha : Přednosti automatické regulace jasu a kontras-
tu (adapter ACB).

V. T y r á č k o v á , Ústav makromolekulární chemie
ČSAV, Praha : Vliv urychlovacího napětí na kvalitu zobrazení
polymerních vzorků.

Referent z PZO KOVO, Praha : Problematika zajišťo-
vání servisu od japonské firmy JEOL.

Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

12. pracovní schůze byla uspořádána dne 13.6.1978
v přednáškovém sále Dopravního podniku hl. města Prahy.
Schůzi připravil a řídil Ing. Jozef Sitek CSc.

Byly předneseny přednášky:

O. S c h n e e w e i s s , Ústav fyzikální meta-
lurgie ČSAV, Brno : Použití Mössbauerovy spektroskopie ve
studiu slitin Fe-Si a Fe-Mn.

Mössbauerova spektroskopie získala pevné postavení
mezi moderními fyzikálními metodami studia vlastností slitin
na bázi železa. Pro výzkum uvedených systémů je nejdůležitější
její citlivost na procesy uspořádání a na rozlišení fázového
složení. V těchto případech získané výsledky předčí údaje
z rtg. difrakce.

Ve slitinách Fe-Si s obsahem 1 až 25 at. % Si byly
sledovány změny struktury a stupeň uspořádání na blízko v zá-
vislosti na složení a na tepelném zpracování. Byla potvrzena
vysoká stabilita struktury DO_3 ve vzorcích s obsahem Si nad

17 at. % i vysoký stupeň uspořádání bez ohledu na rychlost
kalení. V oblasti pod 10 at. % Si byly nalezeny změny v ato-
mové konfiguraci, které závisely na teplotě a délce žhání
v oblasti teplot 350-500°C.

U modelového systému Fe-Mn v oblasti bohaté žele-
zem byla řešena otázka fázové analýzy. Kromě kvantitativního
stanovení obsahu paramagnetických (γ a ϵ) a feromagnetické
fáze v závislosti na obsahu Mn a plastické deformaci byly
rozlišeny fáze γ a ϵ a stanovena závislost jejich obsahu
na složení slitiny.

J. S i t e k , M. T o m a š i c h , Katedra ja-
drovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Využitie
Mössbauerovej spektroskopie pri výskume supravodivých mate-
riálov.

Jednou z možností aplikácie Mössbauerovej spektro-
skopie je skúmanie vlastností supravodivých materiálov obsa-
hujúcich cín. V našom prípade išlo o zliatinu Nb_3Sn . Skúmané
boli dva druhy vzoriek a to pripravované depozitnou a difúznou
technológiou. V prvom prípade sme sledovali aj vlastnosti
podložky z nehrdzavejúcej ocele. V druhom prípade sa pri prí-
prave vyskytujú okrem supravodivej Nb_3Sn aj ďalšie fázy
 Nb_6Sn_5 , $NbSn_2$ a tuhý roztok Nb-Sn. Stanovili sme Mössbauerove
parametre týchto fáz v izolovanom stave a tieto výsledky sme
použili pri fázovej analýze supravodivých vzoriek, príprave-
ných rôznou technológiou. Dosiahnuté výsledky poukázali na
súvislosti medzi existenčnými oblasťami jednotlivých fáz a
teplotami prípravy. Táto skutočnosť sa v ďalšom využíva pri
optimalizácii technológie prípravy vzoriek a hľadani súvis-
losti medzi ich zložením kritickými parametrami.

K. V o l e n í k , SVUOM Praha : Využití Mössbaue-
rovoy spektroskopie ve výzkumu oxidických vrstev na ocelích.

Resumé nedodáno.

Odborná skupina rentgenové spektrometrie

17. pracovní schůze byla uspořádána dne 31.5.1978 v Olomouci.

Schůzi připravila Dr. Jaroslava Waňková.

Schůzi řídil Dr. Miloš Burian.

Byly předneseny přednášky:

J. F i a l a , Ústav výživy rostlin, Praha :

Přínos rtg.-spektrální analýzy pro rozboru rostlinného materiálu.

Produktivita rtg.-spektrální analýzy rostlinného materiálu na sekvenčním rtg. spektrometru VRA-2 (Carl Zeiss, Jena) při stanovení pěti agrochemicky významných prvků - P, K, Ca, S, Cl - je ve srovnání s mokrou chemickou analýzou zhruba 6krát vyšší. Obecně však rtg.-spektrální metoda nemůže zajistit podstatnější zvýšení produktivity komplexních agrochemických rozborů, neboť vyjímaje Mn a Zn nelze na rtg. analyzátoru VRA-2 stanovit další sledované prvky - zejména N, Na, Mg, Cu.

K porovnání přesnosti rtg.-spektrální a chemické metody byly uskutečněny srovnávací analýzy několika serií rostlinných vzorků na obsah P, K, Ca, přičemž každou metodou byla prováděna vždy dvě kompletní souběžná stanovení (t.j. ze dvou navážek). Relativní hodnoty standardních odchylek byly u rtg.-spektrální analýzy pro všechny 3 prvky nižší a činily v průměru 4,0% kdežto u chemické analýzy v průměru 5,6%.

P. R o u b í č e k , ČLUZ, Nové Strašecí :

Rtg spektrální analýzy lupků

V úvodu přednášky jsem představil naše pracoviště a popsal hlavní vlastnosti lupků, základní suroviny pro výrobu šamotového zboží. Pro stanovení kvality lupků je podle ČSN nutno zjistit obsah Al₂O₃ a Fe₂O₃, pro exportní dodávky je navíc garantován obsah TiO₂. Obsah CaO, MgO a K₂O stačí stanovit pouze sumárně jako hodnotu, která upřesňuje výpočet

žáruvzdornosti podle obsahu Al₂O₃ a Fe₂O₃.

Vzorky, určené k analýze, tavíme na VF tavičce Philips PW 1234 ve směsi s bezvodným tetraboritanem sodným (0,500 g lupku + 2.500 g boraxu). Celková doba přípravy jedné tablety je zhruba 5 min. Tablety měříme na simultánním sedmikanálovém spektrometru Philips PW 1270/20.

Vzhledem k malému rozptylu koncentrací jednotlivých prvků v těžených lupcích a vzhledem k vysokému zředění vzorku následkem tavení je možné zanedbat mezivzorkové ovlivnění.

Srovnáním 30 takto získaných výsledků (označeny C_1^{RFA}) s výsledky rozborů klasickou chemickou cestou (C_1^{CH}) dostáváme pro shodnost obou laboratoří následující směrodatné odchylky s ($s^2 = \sum_{i=1}^n (C_1^{RFA} - C_1^{CH})^2 / 2n$) :

pro Al₂O₃ při obsahu 35 až 45 % je $s = 0,8$ %

pro Fe₂O₃ při obsahu 0 až 3 % je $s = 0,07$ %

pro TiO₂ při obsahu 0 až 2 % je $s = 0,05$ % .

R. F i e r l a , VŽKG, Ostrava : RTG spektrometrická zkušebna v systému řízení vysokopečního procesu ve Vítkovicích.

Od roku 1972 se ve Vítkovicích zavádí systém řízení vysokopečního procesu počítačem. V přednášce byl zahrnut popis principu řízení dvou po sobě následujících etap: řízení závázky pece a řízení tepelně-teplotního stavu vysoké pece.

První etapa - řízení závázky, byla úspěšně realizována v roce 1975. Další, podstatně závažnější, ale ekonomicky efektivnější etapa - řízení tepelně-teplotního stavu pece - vyžadovala mimo jiné i vytvoření nového kontrolního pracoviště, které by bylo schopno jak z časového hlediska, tak počtem provedených analýz pokrýt náročný řídicí program.

V systému řízení vysokopečního procesu ve Vítkovicích se používá RTG spektrometr MRS-3b (SIEMENS). Po téměř 3 letech provozování přístroje je možno ocenit jeho přínos jako velmi dobrý. Jeho časové využití během celého období bylo lepší než 99%. Přístroj má velmi dobrou dlouhodobou stabilitu výsledků a minimální poruchovost.

Mimo napojení na vysokopecní provoz, kde se provádí nepřetržitá kontrola surového železa, vysokopecní strusky a aglomerátu má RTG spektrometrická zkušebna za úkol provádět kontrolu výroby slévarenských provozů Vítkovic (ocel nízko i vysoce legovaná, široká paleta litin, některé druhy barevných slitin).

Ekonomické efekty, které dává systém řízení VP v návaznosti na RTG spektrometrickou zkušebnu jsou velmi výrazné. Projevily se především ve zrovnoměnění obsahu křemíku v surovém železe (pokles směr. odchylky Si z 0,204 na 0,134%), ale především v poklesu měrné spotřeby koksu o 3,21 % t. j. o 15,3 kg /1 tunu surového železa.

Další etapou, která bude realizována již v tomto roce, bude systém řízení aglomeračního procesu pomocí počítače M7000, kde RTG spektrometrická zkušebna bude aktivním prvkem regulační smyčky.

F. V o l f , Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem : Přínos rentgenové fluorescenční analýzy pro ČSUP.

V referátu byla podána informace o aplikaci a ekonomickém efektu rentgenové fluorescenční analýzy v čs. uranovém průmyslu. Autoři uvedli důvody nákupu rentgenspektrometru SRS-1 (SIEMENS, NSR), zkušenosti s uvedením do seriového analytického provozu, podmínky využití v trojsměnném provozu a perspektivu pracoviště do budoucna. Byla porovnána produktivita rentgenfluorescenčních a klasických chemických analýz a zhodnocena výhodnost nákupu aparatury. Pro ilustraci přínosu metody byly shrnuty údaje o množství provedených analýz za 6 let provozu a posouzena spolehlivost zařízení, které pracuje v náročných podmínkách.

Z. V o k á č , VÚSH, Brno : Zhodnocení ekonomických přínosů RFA v čs. cementárnách.

Úvodem byly rozebrány důvody pro nasazení rentgenového fluorescenčního spektrometru v cementářském závodě z hlediska potřeb kontrolních analýz při skladbě cementářské surovi-

nové směsi a řízení technologického procesu.

Stručně je popsána používaná metoda přípravy vzorků a měření pro jednotlivé prvky a typy materiálů a uveden současný stav použití RFA v cementárnách v ČSSR a ve světě.

Na základě zkušeností ze závodů Mokrý a Ostrava specifikovány ekonomické oblasti, v nichž se realizuje vliv RFA jak při vlastním provozu, tak i v investičních nákladech.

Ekonomické efekty v investičních nákladech u nových závodů vyplývají z možností použití cca pětinasobně menšího počtu potřebných zásobních sil a omezené potřeby transportních cest materiálů při technologickém procesu skladby surovinové směsi.

Z hlediska vlastního provozu vyčísleny efekty pro zvýšení produktivity provozní laboratoře (úspora pracovních sil), možnosti výroby cementu vyšších značek, zvýšení výroby cementu (zvýšení výkonu pecní linky a jejího časového využití), optimálnější využití lokalit s horší skladbou surovin, snížení výrobních nákladů (úspora paliv, elektrické energie, zvýšená životnost vyzdívek, úspora slínku v důsledku optimálního dávkování sádrovce event. strusky).

M. V e j s , Geoindustria n.p., Černošice : Uplatnění rentgenfluorescenčního sekvenčního spektrometru při hromadných analýzách geologických vzorků.

Referát se zabývá případem, kdy rentgenspektrální laboratoř je samostatnou hospodářskou jednotkou. Základní vybavení laboratoře tvoří sekvenční spektrometr Philips PW 1450, tavicí stroj PW 1234 a poloautomatický lis HERZOG HTP 40. Vyhodnocení analýz se děje na minipočítači Philips P855M. V roce 1977 bylo provedeno 105 tisíc stanovení prvků. Průměrná směnnost práce sekvenčního spektrometru byla 1,83. Dosažená produktivita práce na jednoho pracovníka činila 426 tisíc Kčs. Této vysoké ekonomické efektivity bylo dosaženo v průběhu tří let při postupném doplňování výbavy la-

boratoře. Je sledován přínos jednotlivých doplňkových zařízení k zvýšení produktivity práce.

Odborná skupina radioanalytických metod

Ve dnech 19. - 23. 6. 1978 byla v Hrazanech uspořádána Konference o instrumentální aktivační analýze - IAA 78.

Byly předneseny tyto referáty:

A. Z e m a n , J. S t a r ý , K. K r a t z e r ,
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha : Radioanalytické stanovení prvků s využitím izotopové výměny

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický,
Praha : Základní principy a analytické možnosti atomové absorpční spektrometrie

M. V o b e c k ý , Izotopová laboratoř biologických ústavů ČSAV, Praha : Analytické využití jaderného záření indukovaného neutrony v podmínkách průmyslových a terenních aplikací

I. O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy, V. B e n c k o , Lékařská fakulta hygienická KU, Praha, B. S t á r k o v á , J. B l a ž e k , Výzkumný ústav vzduchotechniky, Praha : Použití instrumentální neutronové analýzy vlasů při kontrole znečišťování životního prostředí

M. V o b e c k ý , Izotopová laboratoř biologických ústavů ČSAV, Praha, J. D ě d i n a , Fyziologický ústav ČSAV, Praha, L. P a v l í k , J. V a l á š e k , Izotopová laboratoř biologických ústavů ČSAV, Praha : Stanovení nízkých koncentrací selenu v biologických materiálech nedestruktivní neutronovou aktivační analýzou a atomovou absorpční spektrofotometrií

J. K u č e r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy: Epithermální neutronová aktivační analýza biologických materiálů

J. Č e r v e n á , J. H o n z á t k o ,
K. K o n e č n ý , J. K v í t e k , Ústav jaderné fyziky, Řež u Prahy: K možnosti stanovení prvků pomocí radiačního záchytu neutronů s energií 2 keV

V. J i r á n e k , Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha : Možnosti použití silikagelu jako nosiče standardů v instrumentální neutronové aktivační analýze

A. M a š t a l k a , J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky, ČSAV, Řež u Prahy: Využití NAA v archeologii

J. M a y e r , Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobrá, I. K a š p a r e c , Geofyzika n.p., Brno: Analýza binárních slitin metodou neutronové aktivační analýzy s 14 MeV neutrony

J. K l i m a n , V. K l i m e n t , Fyzikální ústav SAV, Bratislava: Využitie charakteristického röntgenovského žiarenia v INAA

J. M a y e r , Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobrá, K. M u d r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy, J. H o n s , Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobrá : Využití neutronové aktivační analýzy ke stanovení neaktivních indikátorů používaných v metalurgickém výzkumu

V. M o u č k a , Geoindustria n.p., Černošice : Použití programovatelného analyzátoru IN 90 k rutinním analýzám geologických vzorků metodou INAA

P. T e n d e r a , M. B u r i a n o v á , Státní výzkumný ústav materiálu, Praha: Použití aktivace nabitými částicemi pro získání základních informací o přenosu hmoty při zkouškách opotřebení

J. Frána, A. Maštálka, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež u Prahy, A.S. Sanyal, Central Glass and Ceramic Research Institute, Calcutta : Nedestruktivní stanovení cínu na skle

V. Hnatowicz, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež u Prahy: O některých problémech kalibrace Ge(Li) detektorů

J. Šilar, Biofyzikální ústav FVL UK, Praha : Výsledné parametry detekčních systémů s kapalnými scintilátory a s jedнокanálovým a koincidenčním zapojením fotonásobičů pro měření nízkých aktivit měkkých zářičů beta

V. Kapišovský, Výzkumný ústav energetický, Jaslovské Bohunice : Některé aspekty programového vybavení pro distanční spektrometr

L. Kockta, P. Dryák, M. Hošpes, Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha : Optimalizace spektrometrické laboratoře ÚVVVR

M. Hošpes, J. Vlček, P. Dryák, Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha : Některé problémy detekce multipletů ve spektrech

P. Dryák, L. Kockta, L. Novotná, Ústav pro výzkum výrobu a využití radioizotopů, Praha : Porovnání vlastností spektrometrických zesilovačů CANBERRA

J. Bartošek, Geofyzika n.p., Brno : Zpracování Ge(Li) spekter IAEA (G-1)

J. Novotný, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy: Úpravy programů systému Flurimat 20 pro potřeby aktivační analýzy

M. Buriánová, Státní výzkumný ústav materiálu, Praha, Z. Kosina, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež u Prahy: Dekompozice scintilačních spekter při studiu opotřebení součástí aktivovaných nabitými částicemi

P. Podracký, V. Hejl, Geologický ústav ČSAV, Praha : Databanková organizace zpracování gama-spektrometrických analýz geochemického vzorku

P. Sulovský, Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem : Stanovení uranu a thoria v geologických materiálech s pomocí dielektrických stopových detektorů

K. Mudra, M. Šimková, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy : Nedestruktivní neutronová aktivační analýza geologických materiálů pomocí krátkodobé aktivační analýzy v reaktoru

P. Kotas, T. Bouda, Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem : Progresivní jaderné metody při analýze geologických materiálů

Přibližně polovina příspěvků bude otištěna v časopise Radiochemical and Radioanalytical Letters.

KOMISE

Komise pro standardy a referenční materiály

3. seminář o referenčních materiálech byl uspořádán ve dnech 10. - 13.4.1978 v Karlových Varech. Seminář připravil a řídil Ing.Karel Bičovský.

Byly předneseny přednášky :

Z. S v a t o š , n.p. Motorlet Praha : Příprava podnikových referenčních materiálů pro automatickou emisní spektrální analýzu žárupevných slitin na bázi Ni v n.p.Motorlet.

Hlavní náplní práce chemické laboratoře n.p. Motorlet Praha jsou rozborů žárupevných slitin na bázi Ni, zajišťující a kontrolující provoz slévárny přesného lití. Jedná se o mimořádně složité materiály (ve slitině LVN 9, resp. ŽS6-K je v současné době stanovováno 15 prvků : nečistoty S, P, Si, Mn, Fe, legury C, Al, Ti, Cr, Mo, W, Co, mikrolegury B, Ce, Zr). Požadavky na počet analýz, počet stanovovaných prvků, včetně stopových, i na správnost a zejména přesnost výsledků v současnosti prudce vzrůstají; proto budou klasické metody nahrazeny automatickou emisní spektrometrií. V souvislosti s tím je třeba řešit otázku potřebných RM.

RM tohoto typu nejsou na domácím ani zahraničním trhu dostupné, jediným východiskem je tedy příprava RM vlastních. Tento náročný úkol je řešen ve spolupráci s VÚK Panens-

ké Břežany a VÚ ČKD Praha. K dispozici jsou dostatečné technické prostředky (možnosti vakuového tavení a odlévání, suroviny nejvyšší čistoty) i bohaté zkušenosti a znalosti metalurgických vlastností daného typu materiálu; minimum je však známo o jeho spektrálních vlastnostech a značné obtíže budou zejména se zajištěním chemických analýz - zatím je možno počítat pouze s účastí SVÚM Praha. Je pravděpodobné, že u některých prvků bude možné vzhledem ke způsobu zpracování uvažovat přímo teoretickou koncentraci, vyplývající z navážky; u některých stopových prvků budou pro kontrolní účely případně dostačovat hodnoty do určité míry relativní bez nároků na absolutní správnost.

Celkově musí sada připravených RM umožnit konstrukci kalibračních křivek (při zpracování výsledků počítačem on-line) pro 22 prvků - kromě výše uvedených, dále legury Nb, Ta, V a nečistoty Cu, Sn, As, Pb.

B.A. Ž a r o v , Výzkumný ústav ČKD Praha : Studium rušivého vlivu struktury materiálu při spektrochemické analýze ocelí a litin

Pro studium matrixových efektů při automatické emisní spektrální analýze kovových materiálů byla vyvinuta speciální technologie přípravy analytických vzorků. Litinové a ocelové vzorky byly odlévány do dvoudílné kokily z elektrolytické mědi a v důsledku odstupňované rychlosti chlazení bylo dosaženo řady analytických vzorků stejného chemického složení s různou strukturou. Tak bylo možno oddělit vliv struktury materiálu jako součást matrixového efektu na velikost analytických chyb od ostatních rušivých vlivů. Analýza byla prováděna na vakuovém optickém emisním kvantometru ARL 31 000.

Práce byla zaměřena na zkoumání možnosti korekce naměřených výstupních signálů, vzhledem k rozdílům ve struktuře analytických vzorků a referenčních materiálů. Současně lze výsledků studie použít pro úpravu technologického postupu odběru a opracování analytických vzorků, případně pro navrhování technologie výroby referenčních materiálů litiny a oceli.

Z. E r s e p k e , Výzkumný a zkušební ústav NHKG,
Ostrava : Hodnocení standardních referenčních materiálů
(nekovových)

1. Forma presentace rozboru : Výsledky rozboru smí být presentovány pouze a zásadně v té formě v jaké byly jednotlivé složky určeny. Mineralogické složky nebo kysličníky, které nebyly přímo stanoveny jako takové, nelze uvádět v atestu. Pokud byl proveden pouze rozbor elementární, je nutno uvádět jednotlivé prvky jako takové, přičemž rozbor musí být doplněn nezávislým určením O, případně dalších (S, N, C atd) prvků tak, aby součet určených složek činil u běžných SRM aspoň 99,00 %.

2. Určení stupně heterogenity (vzorkovací konstanty). Stupeň heterogenity měříme vzorkovací konstantou

$$K_s = s_r^2 \cdot w$$

Kde s_r je relativní směrodatná odchylka náhodného rozdělení zrn v %, w je navážka, pro níž tato odchylka platí uvedená v gramech.

Vzorkovací konstanta je číselně rovna navážce, při níž je relativní směrodatná chyba stanovení (za předpokladu nulové chyby metody) daná náhodným rozdělením zrn rovna 1 % z výsledku.

Vzorkovací konstanta umožňuje vypočítat navážku potřebnou k tomu, aby směrodatná odchylka nepřestoupila povolenou hodnotu, nebo naopak vypočítat s jakou směrodatnou odchylkou je nutno počítat při určité navážce.

Vzorkovací konstanta se uvádí v gramech a pohybuje se podle obsahu prvku a druhu SRM od miligramových do kilogramových hodnot.

U každého SRM je třeba uvádět hodnotu K_s pro každý zaručovaný prvek. Pro praktické určení K_s potřebujeme semi-mikro nebo mikroanalytickou metodu vysoké přesnosti při velmi malé navážce (max. 10 mg). Takovou metodou může být AAS nebo mnohem produktivnější RFA. U nás určujeme hodnoty K_s metodou tenké vrstvy na rtg fluorescenčním spektrometru ARL 72000.

J. R a d e k , Výzkumný ústav ČKD Praha : Neparametrické testy pro zjišťování závislé homogenity monolitních referenčních materiálů

Při zjišťování závislé homogenity nás zajímá otázka trendu, tj. zda velikosti naměřených hodnot mají či nemají monotónní závislost na pořadí jednotlivých měření. Jestliže má daný materiál závislou homogenitu prokazovat, nemohou jednotlivá měření vykazovat žádný trend.

Mezi nejznámější statistické metody, které testují hypotézu nezávislosti výsledků měření na jejich pořadí v řadě opakovaných pozorování, jsou neparametrické pořadové testy, které jsou založeny na pořadí výsledků měření v jejich uspořádaném výběru.

Neparametrický test pro sledování nehomogenity byl aplikován na sadu siluminových referenčních materiálů. Byly lity na vodorovnou měděnou kokilu. Nelze vyloučit, že vedle nahodilé nehomogenity je pravděpodobný i výskyt nehomogenity závislé. Tato závislá nehomogenita se projevuje tak, že v důsledku gravitační segregace i v závislosti struktury na vzdálenosti od kokily závisí emisní spektrometrický signál na geometrii vzorku.

Při projekci experimentu tj. přípravě vzorku a vlastního měření bylo přihlíženo ke dvěma protichůdným požadavkům. 1. Pro společné statistické vyhodnocení je třeba co největší počet měření. 2. Velký počet přípravy vzorků a měření se projeví negativně ekonomicky.

Proto byly z odlitých tyčí o rozměru (53 x 3 x 4,5 cm) opracovaných frézováním na rozměry (50 x 1,8 x 4,3 cm) zhotoveny vzorky tvaru klínu tak, že plocha bližší kokile byla zachována, analytická plocha byla šikmo odříznuta a opracována. Tímto byla získána dostatečně velká plocha pro 2 řady kvantometrických analýz o 8 měření, které zároveň reprezentují 8 různých výšek. Pořadí jiskření se volila tak, aby byl vyloučen drift kvantometru. Prvá řada analýz, kde vzdálenost mezi jednotlivými jiskřeními je dána požadovanou výškou analytické plochy od spodní plochy klínu, byla provedena ve směru AB, druhá řada symetricky vzdálena od osy klínu vzhledem k první

ve směru opačném, tedy BA.

Podmínky jiskření byly zvoleny následovně:
předjiskření vzorku - 20 sec; 200 Hz/sec
integrace detekovaných signálů - 7-8 sec; 100 Hz/2sec

Podle výsledků testů lze u naprosté většiny zkoušek předpokládat, že nehomogenita závislá se nevyskytuje.

A. T h u r z o , Československý metrologický ústav, Bratislava : Medzinárodné vedeckovýrobné združenie "Interetalonpribor" a problematika referenčných materiálov

V súlade s Komplexným programom RVHP sa rozširujú nové formy vedekotechnickej spolupráce - medzinárodné vedekovýrobné združenia.

V r. 1975 bola Dohoda o Interetalonpribore (ďalej IEP) rozšírená na medzinárodnú spoluprácu v oblasti vývoja, výroby, atestácie a vzájomných dodávok RM zloženia a vlastností. Po prieskume možností dodávok RM sa pripravuje vydanie katalógu s viac ako 1000 druhov RM. Na medzinárodnej výstave Metrologia '77 v Moskve veľkú časť expozície BĽR, MĽR, PĽR, ZSSR a ČSSR predstavovali vzorky RM.

V súčasnosti IEP rieši 7 vývojových úloh na výrobu zariadení pre prípravu a atestáciu RM.

Prostredníctvom zmocnených podnikov zahraničného obchodu sa rozširujú vzájomné dodávky RM medzi jednotlivými krajinami IEP i MĽR. Podľa zásad pripravovaných dlhodobých cieľových programov spolupráce krajín RVHP má táto činnosť zabezpečovať jednotnosť, správnosť a spoľahlivosť výsledkov meraní v podmienkach medzinárodnej delby práce vo výrobe a výskume i v stále zvyšujúcej sa náročnosti vzájomnej výmene tovarov medzi krajinami RVHP.

Doteraz členskú základňu čs. časti IEP tvoria len organizácie zamerané na výrobu, resp. výskum meracej techniky. Bolo by účelné, aby sa členská základňa čs. časti IEP rozšírila i o organizácie, ktorých pracovný program zahrňuje i problematiku RM.

I. O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy : Použití standardních referenčních materiálů při kontrole znečišťování životního prostředí

Vzhledem ke komplexní povaze procesu znečišťování životního prostředí bylo nutné vyvinout pro potřeby analýzy celou paletu referenčních materiálů. Patří sem referenční materiály, které slouží při analýze primárního procesu znečišťování t.j. při analýze vzduchu, vod i půdy a dále velká skupina materiálů biologického původu, které pomáhají při zjišťování stupně zamoření rostlin, živočichů i člověka samotného znečištěným životním prostředím.

Použití i paleta referenčních materiálů je podrobně rozebrána na příkladech standardních referenčních materiálů vyráběných americkým NBS (National Bureau of Standards) a Mezinárodní agenturou pro atomovou energii (MAAE). Referenční materiály jsou seřazeny podle jednotlivých typů, je diskutována jejich příprava, certifikace i vlastní analytické použití. Velká pozornost je věnována především materiálům sloužícím při stanovení stopových množství škodlivin.

J. D e m p í r , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora-Sedlec : K problematice hodnocení a atestace obsahů stopových prvků v referenčních materiálech nerostných surovin

Pro vyhodnocení analýz stopových prvků a atestace jejich obsahů je navržen tento postup:

Atestace stopového prvku je možná tehdy, je-li k dispozici alespoň 6 výsledků, získaných nezávislými laboratořemi nebo postupy a vyhoví-li stanovení svou přesností hodnotě k (viz dále). V opačném případě se stanovení řadí mezi neatestované, tj. udá se minimální a maximální dosažený výsledek a aritmetický průměr souboru.

Při vyhodnocování analytických dat se nejprve zjistí, jakému modelu rozdělení soubor vyhovuje. Jsou navrženy tři modely rozdělení: normální, logaritmicko-normální a neparametrické.

Existence normálního rozdělení se prokazuje W -testem podle Shapiro-Wilka ¹⁾. Je-li nutno hypotézu o normálním rozdělení dat souboru odmítnout, vylučuje se asi 10 % výsledků

(maximálních nebo minimálních) pomocí Smirnov-Grubbsova testu T^2) a redukovaný soubor se znovu testuje na normalnost rozdělení W-testem. Potvrdí-li se nyní normalnost rozdělení, vypočteme aritmetický průměr souboru, jeho interval spolehlivosti a k , parametr kterým se hodnotí kvalita stanovení. Nebylo-li normální rozdělení dat prokázáno ani po vyloučení extrémních hodnot, přejdeme k rozdělení logaritmicke-normalnímu.

Za tím účelem transformujeme naměřené výsledky na jejich logaritmy a prokazujeme normální rozdělení logaritmů W-testem. Při existenci logaritmicke-normalního rozdělení experimentálních dat jsou jejich logaritmy rozděleny normálně. Vypočte se geometrický průměr, jeho interval spolehlivosti a hodnota k .

Nelze-li vyhodnocení dat provést ani z log.-normalního rozdělení, navrhuje se použít neparametrického postupu. Jako centrální hodnota souboru se udá medián a jeho interval spolehlivosti, daný i-tým výsledkem pro spodní mez a j-tým výsledkem pro horní mez. Hodnoty i a j jsou tabelovány pro 5 - 1000 výsledků ³⁾.

Literatura:

- 1) Shapiro S.S., Wilk M.B.: An analysis of variance test for normality Biometrika 52, 591 (1965).
- 2) GOST - sovětská státní norma číslo 11.000.73, Moskva 1973.
- 3) Van der Waerden: Mathematische Statistik, Springer Verlag Berlin 1957, str. 345.

M. M r á z e k , Z. V a l c h a , ÚNS Kutná Hora:
Informace o novém čs. referenčním materiálu RVHP - fluoritu FM

Závěrem loňského roku byla v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře dokončena příprava dalšího referenčního materiálu Stálé komise RVHP pro geologii, fluoritu FM (Moldava).

Vzorek o hmotnosti 1 757 kg byl připraven z upravené fluoritové rudniny. Hlavními minerály výchozí suroviny byly hrubo až jemnozrný fluorit a křemen. V podřadném až akcesorickém množství byly zjištěny baryt, hematit, pyrit, galenit, sfalerit a chalkopyrit. Dále jsou v nepatrném množství přítomny úlomky šedozelených pararul.

Technologické zpracování odebraného vzorku spočívalo v drcení v čelistovém drtiči na velikost zrna 8 mm, v mletí ve válcovém mlýně na zrnitost 5 a potom 2 mm, v magnetické separaci k odstranění otěru a v konečném semletí na analytickou jemnost pod 0,07 mm.

Homogenizace umletého materiálu byla prováděna postupnou kvartací na zvláštním kvartačním zařízení, kde jsme v konečné fázi obdrželi kvarty o hmotnosti 3,5 kg. U 30 vzorků, náhodně vybraných z těchto kvartů, byla prováděna první kontrola homogenity rentgenspektrometrickým stanovením Fe, Ti, Cu, Ba a Sr.

Cca 300 kg vzorku bylo ruční kvartací převedeno do 100 g - polyethylenových lahvíček, z nichž 30 náhodně vybraných bylo podrobeno konečné kontrole homogenity rentgenspektrometrickým stanovením Fe, Ba, Sr a Cu. Homogenita byla ověřena i síťovými analýzami zrnitosti.

Na závěr přípravy standardního vzorku byla provedena orientační chemická analýza:

SiO₂ 23%, TiO₂ 0,01%, Fe₂O₃ 0,5%, Al₂O₃ 0,2%, MgO 0,02%, CaF₂ 69%, CaCO₃ 0,5%, BaSO₄ 2,5%.

Orientační chemická analýza byla provedena v analytických laboratořích ÚNS podle metodiky JAM, platné pro sektor geologie takto:

Kysličník křemičitý - stanoven vázkově odkouřením s kyselinou fluorovodíkovou po odstranění převážné části přítomného fluoridu vápenatého roztokem chloridu hlinitého.

\ Kysličník titaničitý - stanoven fotometricky tironem.

Kysličník železitý - fotometricky s α , α' -dipyridylem nebo s kyselinou sulfosalicylovou.

Kysličník hlinitý - chelatometrickou titrací dle Sajó po předběžném oddělení R₂O₃ urotropinem.

Kysličník hořečnatý - stanoven metodou atomové absorpční spektrometrie.

Všechna tato stanovení byla provedena po rozkladu vzorku kyselinou chloristou a fluorovodíkovou. V odděleném nerozpustném zbytku byl po přečištění stanoven vázkově baryt.

Uhličitan vápenatý - byl stanoven chelatometrickou titrací vápníku na fluorexon po rozkladu vzorku 10% kyselinou octovou.

V alikvotním podílu po rozkladu kyselinou chloristou a fluorovodíkovou byl stanoven též chelatometrickou titrací celkový vápník, z jehož obsahu byl po odečtení vápníku karbonátového vypočten obsah CaF_2 ve vzorku.

Obsah CaF_2 je možno vypočítat též z obsahu fluoridů. Ty byly v naší laboratoři stanoveny nepřímou fotometrickou metodou po jejich reakci s komplexem zirkoničité soli a xylenolové oranže.

Rozklad vzorku - sintrace se směsí uhličitanu sodného a kysličníku zinečnatého.

Alkalické kovy (Na, K) je třeba stanovovat vzhledem k rušivým vlivům vysokého obsahu vápníku metodou AAS a nikoli emisní plamenovou fotometrií.

Pro analytické hodnocení byly rozeslány vzorky vybraným československým laboratořím, laboratořím spolupracujících zemí RVHP, dále však i do Jugoslávie, Rakouska, NSR, Kanady. Požadujeme provedení kompletní analýzy, včetně stopových prvků. Je však možno stanovit jen některé složky podle výběru laboratoře. Uvítali bychom, kdyby některá z Vašich laboratoří se nám přihlásila dodatečně ke kruhové analýze.

Z. V a l c h a , ÚNS Kutná Hora : Geologické referenční materiály RVHP.

Minimální množství připraveného vzorku je 200 kg, připravují se však i dvoutunová množství. Složení vzorku musí být charakteristické pro daný typ horniny nebo nerostné suroviny. Hotový vzorek má po drcení, semletí a homogenizaci obsahovat 95% hmoty o zrnitosti pod 0,7 mm. Kontrola homogenity se provádí na minimálně dvaceti náhodně odebraných vzorcích citlivými a přesnými metodami, na příklad rentgenspektrometrií, na prvcích o menší koncentraci a nejméně homogenně zastoupených. Analytické údaje kontroly homogenity se zpracovávají statisticky variační analýzou za pomoci F - testu s pravděpo-

dobností 95%. Vyžaduje se dále, aby chyba způsobená nehomogenitou nepřevyšovala 1/3 chyby sériových analýz. Ke každému vzorku, zasílanému k atestačním analýzám, se přikládá pasport s potřebnými údaji se stručnou petrograficko-mineralogickou charakteristikou a orientační chemickou analýzou. Analytického hodnocení se zúčastňují renomované laboratoře tuzemské, zemí RVHP, ale často i západní. Výsledky analýz jsou statisticky vyhodnocovány kontrolou normálnosti rozdělení podle Shapiro - Wilka po případném vyloučení odlehlých výsledků podle Smyrnov - Grubbse. Další podmínkou atestace je účast minimálně šesti laboratoří při hodnocení, při čemž každá použitá metoda je počítána samostatně. Atestační podmínkou je i dosažení určité požadované přesnosti pro to které stanovení. Atestačními parametry jsou průměr z průměrů \bar{x} , směrodatná odchylka s a interval spolehlivosti průměru ve formě $\pm \frac{s \cdot t}{\sqrt{m}}$, kde t je Studentovo kritérium a m počet laboratoří, respektive metod.

Československé standardní vzorky - magnezit, sklářský písek, kaolin a fluorit - připravil Ústav nerostných surovin v Kutné Hoře, kaolin ve spolupráci s Geoindustrií Praha. Materiál pro přípravu standardního vzorku křemeliny byl již odebrán na lokalitě Borovany, příprava však bude zahájena až v příštím roce.

Ústav nerostných surovin je tedy výrobcem, prodej československých standardních vzorků zajišťuje Labora, závod 32, Sokolovská 117, Praha 8, poštovní směrovací číslo 180 84. Dovoz zahraničních standardních vzorků má provádět Chemapol, referát 1511, vedoucí Jiří Suchý, Kodaňská 46, Praha 10 - Vršovice, poštovní směrovací číslo 100 10. Snazší cesta se zdá přes PZO KOVO, referent s. Gajdošík. Na návrh na dovoz je třeba napsat poznámku "prostřednictvím Interetalonpřístroje". Určitá možnost dovozu se ukazuje i prostřednictvím Služby výzkumu.

Pokud by zájemci o geologické referenční materiály RVHP měli s dodáním vzorků potíže, obraťte se na mne.

J. V o r l í č e k , Ústav pro výzkum rud, Praha:
Zkušenosti s výrobou referenčních materiálů v Ústavu pro výzkum rud.

Přehled činnosti Ústavu pro výzkum rud v oblasti výroby referenčních materiálů rud a koncentrátů barevných a neželezných kovů:

- příprava a výroba RM pro potřeby ČSSR
- výroba RM pro Bolívii
- stálá spolupráce na analýzách RM v rámci RVHP
- expertní a poradenská činnost pro zajištění výroby RM v zahraničí

Vlastní příprava výroby RM je rozdělena na:

- odběr výchozí suroviny
- úprava vzorku
- homogenizace
- kontrola homogenity
- chemická analýza
- shrnutí výsledků
- dokumentace

Ústav pro výzkum rud vyrobil RM železných rud, manganových rud a koncentrátů barevných i neželezných kovů v celkovém počtu 35 RM a 5 RM pro potřeby bolivijského průmyslu.

Spolupracuje několik let s Ústavem nerostných surovin na analýzách RM pro stálou komisi RM při RVHP.

Pro potřeby Kubánského úřadu pro normalizaci, měření a kontrolu jakosti byly vypracovány příslušné zákony, prováděcí vládní vyhlášky a státní normy přípravy a výroby RM.

M. B o r o v s k ý , Výzkumný ústav zvěračský,
Bratislava : Příprava vysokolegovaných referenčních materiálů vo VÚZ.

Tavilo sa na vysokofrekvenčnej peci o frekvencii 4000 Hz o vsádzkovej kapacite 25 kg.

Roztavený materiál sa odlieval do kokíl hranatého profilu 86x86/600 mm. Odliate ingoty sa válcovali na válcovom pluhu riadeným výberovým programom, čím sa získal výko-

vok - tyč o priemere 45x45 mm. Takto získané tyče sa pretavovali na elektrostrokovom pretavovacom zariadení pod roztavenou troskou.

Pri pretavovaní sa použila aktívna rafinačná troska VÚZ 5 F. Pretavené ingoty z kryštalizátora o priemere 86x86 mm sa znovu válcovali na válcovacom duu na približne válcový profil o priemere 50 mm.

Z takto vyrobených tyčí sa urezali konce o dĺžke 150 mm a zo zvyšku tyče sa povrch osústružil na presný kruhový tvar o priemere 40 mm. Z tyčí sa odpichli vzorky o výške 5 mm, ktoré sa na oboch plochách preleštili. Takto vyrobené referenčné materiály sa chemicky analyzovali. Homogenita takto vyrobených vzoriek sa overovala röntgenfluorescenčným analyzátorom PW 1450 fy Philips.

VÚZ 171	VÚZ 172	VÚZ 173	VÚZ 176	VÚZ 177	VÚZ 178	VÚZ 179	
0,046	0,041	0,041	0,20	0,13	0,16	0,09	C
6,05	3,27	4,39	1,60	1,60	1,04	2,53	Mn
0,62	0,77	0,54	1,98	0,87	1,45	1,45	Si
19,38	25,55	23,05	18,01	17,20	16,04	19,20	Cr
13,59	32,03	16,89	9,79	8,24	15,04	12,46	Ni
2,21	1,99	3,90	0,45	0,58	2,90		Mo
			0,65	0,19	0,63	0,35	V
4,40	5,20		4,20	3,50	1,15	2,30	W
	0,60		1,07	0,09	0,56	0,13	Ti
15,10	13,90	13,00	4,45	1,75	0,45	2,20	Co
1,50	0,07		1,89	0,088	0,95	0,50	Nb

L. B a r n o k y , Československý metrologický ústav, Bratislava, J. B e r č í k , Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava : Analytická chémia ako chemická metrologia.

Metrológia je vedou meraní. Avšak doposiaľ hlavne rozmyšľame o meraní v súvislosti s fyzikou, len ťažšie preniká do podvedomia, že i v chémii požiadavky na meranie sú často náročné a tiež potrebujú usporiadať systém hierarchisticky. Metrológiu v chémii reprezentuje analytická chémia. Diskutujú sa vývoj a problémy analytickej chémie, inštrumentácia, spôsob nadväzovania, kontrola metód a prístrojov a otázka veľmi čistých látok - základných alebo prvotných referenčných materiálov. Uvádzajú a rozoberajú sa metódy priame i nepriame. Dnešné inštrumentálne metódy sú nepriame. Z hľadiska metrológie v chémii je významná coulometria, ktorá umožňuje stanoviť hlavnú zložku látky s veľkou presnosťou. Tento postup je vhodnejší ako spôsob kvalitatívneho určenia a kvantitatívneho stanovenia nečistôt za predpokladu, že rozdiel do 100 % reprezentuje hlavnú zložku. Navyše coulometriou realizujeme pomocou náboja ako jednotiaceho štandardu aj jednotku SI - mol elektrónov.

V prednáške sú ďalej hodnotené metódy pre mikro a makro-analýzu, otázky nečistôt a kontaminácie, spôsob prechovávania a jednotlivé druhy základných látok.

L. B a r n o k y , Československý metrologický ústav, Bratislava : Aplikácia operačných zosilňovačov pre zvýšenie presnosti stanovenia zložiek RM.

Nová inštrumentácia v chemických laboratóriách dosiahla značné pokroky hlavne pre rozvoj elektroniky, kde súčasná integrácia dáva konštruktérovi nové prvky na spracovanie analógových a logických signálov. Parametre a možnosti týchto prvkov sú naozaj pozoruhodné. Súčasné operačné zosilňovače pre použitie v chémii spĺňajú požiadavku na tzv. ideálny zosilňovač navyše tým, že pre chemika je zosilňovač "čiernou skrinkou" so vstupom a výstupom pre signál. Jednoduchou kombináciou pasívnych prvkov R, C, možno vytvoriť

rôzne funkčné obvody, sumátor, integrátor, derivátor, analógova pamäť, prevodník prúd-napäťie a pod. Z týchto obvodov sa skladajú prístroje ako zariadenie pre automatickú potenciometrickú titráciu, viacúčelový polarograf pre jednosmerné, striedavé a pulzové techniky. Zostavenie týchto prístrojov pomocou operačných zosilňovačov je jednoduché a získané parametre sú podstatne lepšie ako pri klasických zapojeniach. Dôležité sú tiež prvky pre spracovanie logických signálov. Chemikovi je výhodné ak pozná základy týchto prvkov, ktoré sa skladajú na základe jednoduchých algebraických vzťahov a umožňujú chemikovi lepšie tlmočiť a formulovať pre elektrotechnika chemický problém.

L. B a r n o k y , Československý metrologický ústav, Bratislava : Problematika RM v ČSSR.

Súčasnú chémiu charakterizuje záujem o nové látky, štúdium procesov technologických až po procesy v organizmoch. Tento vývoj sa prejavuje orientáciou chémie na fyzikálno-chemické základy procesov, využívaním inštrumentálnych metód analýzy, najmä spektrálnych, elektrochemických a chromatografických.

V súčasnej dobe v chémii má mimoriadne dôležitú úlohu referenčný materiál (RM). Potrebu RM zdôrazňuje vývoj automatických analyzátorov, činnosť ktorých bez RM často je nemožná. Napriek tomu sa u nás v ČSSR nevenuje tejto problematike dostatočná pozornosť. Je potrebné vytvoriť jednotný systém ČSRM, tento úzko nadviazať na medzinárodný systém v rámci RVHP a vytvoriť predpoklady pre spoluprácu aj s ostatnými medzinárodnými organizáciami (OIML, ISO).

Problematiku RM v štátnom i medzinárodnom rozsahu môžeme rozdeliť na problémy:

- a) legislatívne
- b) terminologické
- c) organizačné
- d) technické

Legislatívne a terminologické otázky sa v súčasnosti veľmi intenzívne riešia v medzinárodnom merítke. Je

predpoklad, že budú do r. 1981 vyriešené. U nás sa v súčasnosti mimoriadna pozornosť venuje organizačným a technickým otázkám tvorby RM. Je nutné si uvedomiť, že JS ČSRM (Jednotný systém ČSRM) je projekt požadujúci komplexný prístup.

Je potrebné k nemu pristupovať tak, aby realizácia bola maximálne efektívna bez ďalších sklzov v porovnaní s medzinárodným rozvojom v tejto problematike.

Je potrebné novelizovať Vyhlášku 33/64 a ČSN 01 2801, kde okrem terminologických otázok je nutné doriešiť základy organizácie tvorby ČSRM, ako aj postavenie Ústrednej komisie (ešte nie je vytvorená) a odborných komisií. Významným problémom je tiež organizácia kruhových analýz a spôsob vyhlásenia za ČSRM.

J. B e r č í k , Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava, A. M a t h i a s o v á , ČSMÚ, Bratislava :
Acidobázické a oxidačno-redukčné referenčné materiály vysokej čistoty.

Referenčné materiály sú definované ako látky, ktoré trvalým spôsobom reprodukovujú chemické zloženie, štruktúru a iné chemické a fyzikálno-chemické vlastnosti. Z hľadiska metrologie patria do kategórie mier a predstavujú špeciálne stelesnené miery - meradlá, pretože trvalým spôsobom reprodukovujú špecifické, certifikované hodnoty, fyzikálno-chemické vlastnosti daného systému. Významné miesto v chemickej analýze zaujímajú referenčné materiály vysokej čistoty, charakterizované obsahom hlavnej zložky nad 99,95% t.j. s maximálnym prípustným obsahom nečistot 500 p.p.m.

Súčasný stav rozvoja inštrumentálnej techniky umožňuje realizáciou coulometrických stanovení obsahu hlavnej zložky RM s presnosťou a správnosťou o 1 - 2 poriadky lepšou než najlepšie štandardné metódy chemickej analýzy. Touto metódou sa výsledky analýz priamo nadväzujú na Faradayovu konštantu resp. Coulomb ako jednotný analytický štandard.

Čistota primárnych referenčných materiálov stanovená coulometrickým meraním pri konštantnom prúde: kyselina amidosírová 99,970 ± 0,001%, uhličitán sodný 99,976 ± 0,005%,

kysličník arzenitý 99,989 ± 0,005%, dvojchroman draselný 99,982 ± 0,014%.

M. B a r t e k o v á , Československý metrologický ústav, Bratislava : Možnosti rozpúšťacej voltametrie pri atestačných analýzach referenčných materiálov.

Československá norma 4206 20 pre rozbor mosadze bola doporučená ako norma RVHP, kde stanoveniu olova v rozsahoch 0,25 - 0,005 % vadí bizmut do 0,001 %. Hľadala sa vhodná metóda, ktorá by pokryla nielen celú percentuálnu oblasť stanovenia, ale bola aj menej citlivá na vplyv matričných elementov a invariabilná na bizmut. Pozornosť sa obrátila na elektroanalytické metódy a to na rozpúšťaciu voltametriu, ktorej inštrumentácia nie je nákladná a aplikácia je hlavne v oblasti 0,1 - 0,0001 % stanovovanej zložky.

Pri stanovení sa použila indikačná elektróda - ortuťová stacionárna elektróda firmy Metrohm, ako referenčná bola nasýtená kalomelová elektróda. Rozpúšťací proces sa sledoval jednosmernou polarografiou. Prostredie pre stanovenie olova v mosadzi sa zvolilo NaOH a KCN, ktorých optimálne množstvá sa odskúšali. K analyzovanej vzorke mosadze s obsahom olova sa postupne pridával bizmut v množstve odpovedajúcom 0,001 % až 0,1 %, pričom stanovenie olova vôbec nerušil. Keďže koncentračná závislosť olova bola lineárna, pri analýzach sa môže pracovať metódou štandardného prípravku, čo analýzu urýchli. Stanovenie neruší ani prítomnosť dusičnanov, ani hydrolyzovaná kyselina ciničitá.

Rozpúšťacia voltametrie ako metóda je rýchla, presná, jednoduchá, netreba nákladné zariadenia, vhodná pre stanovenie stopových koncentrácií kovov vo všetkých typoch referenčných materiálov. Na Československom metrologickom ústave sa používa pri stanovení kovových nečistôt v chemikáliách pre ionometrické referenčné materiály a na stanovenie stopových koncentrácií kovov vo vybraných typoch referenčných materiálov farebných kovov.

M. D u b o v á , Československý metrologický ústav,
Bratislava : Stav etalonáže v oblasti merania pH v ČSSR.

Štátna etalonáž v oblasti merania pH v ČSSR sa opiera o požiadavky na presnosť a správnosť merania pH vo výskume i v priemysle, ktoré kolidujú od $\pm 0,001$ až po $\pm 0,1$ jednotky pH. Jej úlohou je zabezpečiť základné metrologické podmienky jednotnosti, správnosti a presnosti meraní.

Správnosť a presnosť merania závisí od reprodukovateľnosti konvenčnej stupnice pH, ktorá existuje v dvoch základných koncepciách. Štandardné pH stupnice - sovietska, RVHP a naša sa opierajú o koncepciu NBS, kým francúzska a japonská spočívajú na britskej koncepcii.

Podľa v súčasnosti platnej schémy nadväznosti prenosu jednotky pH prijatej v RVHP je primárnym etalónom súbor etalónových tlmivých roztokov, prostredníctvom ktorých sa jednotka pH prenáša na nižšie etalonážne rády komparáciou meraní v článkoch s prevodom.

Normalizačné práce ČSMÚ v oblasti definičných stanovení i prenosu jednotky pH sa charakterizujú tak, ako ich vyjadrujú metrologické predpisy a odporúčania RVHP a OIML. Poukazuje sa na niektoré faktory - ako životnosť roztokov, kapacitné možnosti štátnej metrologie, ktoré do značnej miery vplyvajú na možnosti schémy nadväznosti prenosu jednotky pH.

Na záver sa uvádzajú navrhované opatrenia v systéme štátnej etalonáže, ktoré vyplývajú z prieskumu súčasnej situácie v oblasti merania pH.

Přístrojová komise

Laboratoř optiky a katedra optiky a jemné mechaniky ,
771 46 Olomouc, Gottwaldova 15 (RNDr. V. Malíšek, CSc., tel. 22451) potrebuje zejména pro potreby praktika spektrální přístroje (zejména pro infračervenou absorpční spektroskopii, Ramanovu spektroskopii a emisní spektroskopii).

Dne 2.června 1978 zemřel ve věku 52 let

Ing. Jan J o k l , CSc

dlouholetý člen a funkcionář Československé spektroskopické společnosti.

Jeho odchodem ztrácíme obětavého funkcionáře a význačného odborníka v oboru spektroskopie.

Čest jeho památce !

ZPRÁVY

Všem zájemcům o použití výpočetní techniky v infračervené spektroskopii sdělují, že v Základní knihovně UVI ČSAV (Praha 1, Národní třída č. 3) je pod signaturou D 243 79 k dispozici sedmidílná sbírka programů "Computer Programs for Infrared Spectrophotometry" od dr. R. N. Jonese a jeho spolupracovníků (Division of Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada). Sbíрку zaslal jako dar čs. spektroskopikům dr. R. N. Jones.

M. Horák

F. Š t o r e k , VÚHŽ , Praha : Kontrolní a srovnávací analýzy čs. vzorků na energiově dispersních mikroanalyzátořech.

V současné době se také v ČSSR značně rozšiřuje zavádění rentgenových energiově dispersních polovodičových spektrometrů a analyzátořů, které se montují jako doplňková zařízení na přístrojích EMA nebo SEM (elektronový mikroanalyzátoř a elektronový rastrovací mikroskop). Podstata a princip energiově dispersních spektrometrů je známá z odborné literatury. Hlavní nevýhodou těchto zařízení ve srovnání s krystalovými spektrometry je, že rozlišitelnost jednotlivých čar je horší, dochází k překrývání čar, časté koincidenci atd. Na druhé straně mají tato zařízení řadu výhod (analýza celého spektra, rychlost analýzy, nejsou přítomny mechanicky pohyblivé prvky atd.)

Ještě před 5 lety bylo možno tyto přístroje používat pouze pro kvalitativní analýzu. V posledních 3-4 letech se však tato zařízení doplňují počítači, které analyzují celé zachycené spektrum. Výsledky analýzy je možno potom považovat za kvantitativní.

Zpracování rtg. spektra počítačem obvykle zahrnuje:

- a) odečtení poměrně vysokého pozadí
- b) postupné odečítání všech spektrálních čar jednoho prvku počínaje od nejnižších energií (nejnižší Z)
- c) zpracování a výpočet relativních intenzit
- d) korekce na AFZ
- e) často též normalisace na součet prvků 100 % nebo přepočet na čisté kysličníky (kyslík se odpočítává) a pod.
- f) různé další operace.

Další možností využití této techniky je t.zv. analýza bez použití standardů. Metoda spočívá v tom, že je známa křivka účinnosti polovodičového detektoru pro jednotlivé energie, takže je možno ze změřené intenzity buď přímo odečíst z kalibrační křivky koncentrací nebo s použitím vztahu $\sum c_i = 1$ a z poměru intenzit jednotlivých čar vypočítat koncentraci konkrétního prvku. Metodá dává ovšem poněkud méně přesné a správné výsledky, avšak je velmi rychlá a pohodlná.

Zatím co dosavadní metody rtg. analýzy jsou výhradně s r o v n á v a c í (t.j. s použitím relativních intenzit k), je tato metoda do jisté míry blízká metodě absolutní.

Přístroje tohoto typu nabízí do ČSSR řada světových firem, z nichž nejznámější jsou:

EDAX (USA, Holandsko)
 KEVEX (USA)
 TRACOR - Northern Scientific (USA)
 FINIGAN (USA)
 ORTEC (USA, NSR)
 LINK Systems (Anglie)

a další.

Pracovníci EMA a SEM v ČSSR by měli být informováni o přesnosti a správnosti výsledků kvantitativních analýz dosahovaných na přístrojích tohoto typu.

Skupina lokální mikroanalýzy při Čs. spektroskopické společnosti připravila program kontrolních kvantitativních analýz několika vzorků, který má za účel připravit pro potenciální zájemce o nákup těchto zařízení v ČSSR

- a) přesné informace o současných možnostech těchto zařízení při použití pro kvantitativní analýzu různých vzorků
- b) vzájemné srovnání výsledků jednotlivých firem a tím též hodnotit kvalitu těchto zařízení nabízených na čs. trh.

Využili jsme proto v rámci Čs. spektroskopické společnosti nabídek firem EDAX, ORTEC, TRACOR a LINK, že provedou (ovšem z reklamních důvodů) kontrolní analýzy několika vzorků. Všechny firmy laskavě dovolily, aby tyto výsledky byly publikovány v bulletinu Čs. spektroskopické společnosti.

Pro tento účel byly vybrány vzorky s dobře známým a homogenním složením, které v ČSSR většinou používáme jako standardy pro EMA. Složení kontrolních standardů je uvedeno v tab. I. Jde o 5 vzorků kovových materiálů a 5 silikátů.

Příprava těchto standardů byla následující:

Zrníčka standardů velikosti cca 0,5 mm byla uložena v ocelovém kroužku \varnothing 5x3 mm a vhodnou technikou upevněna do epoxydové pryskyřice 1200 (silikáty) a do Woodova kovu

(kovy). Po vybroušení slouží tyto sady standardů pro kontrolu kvantitativní rentgenové mikroanalýzy. Silikátové vzorky je ovšem třeba vakuově napařovat (např. uhlíkem a pod).

Po přípravě preparátů ve VÚHŽ Praha byly tyto vzorky předány zástupcům firem k analýze. Správné složení nebylo žádné z cizích firem předem známo.

Kontrolní analýzy na zařízeních jednotlivých firem:

1) Firma EDAX (Europe) B.V. (Holandsko)

Analýzy byly prováděny na EDAX E-system zahrnující Detecting Unit, 711B Analyzing Unit with 609A EPIC Module, EDIT/Nova System, software programs 7EM; 7EP; BURP and Testoprograms. Tato zařízení byla instalována na přístroji scanning electron microscope PSEM 500 fy. Philips.

Firma měla vzorky k dispozici cca 1 rok. Analýzy byly prováděny nejprve jako orientační během různých sympozií (duben 75, listopad 75, únor 76) a nakonec byly provedeny v centrále firmy za regulérních podmínek v květnu 76. Jelikož v té době již firma EDAX znala skutečné složení (wet analysis) vzorků podle tab. I. byly k analýze současně předány 2 silikáty (označení Jurek I a Jurek 2), jejichž složení firma neznala. Firma EDAX provedla se standardy opakovaně pouze analýzy silikátů. Analýzy 5 kovových vzorků nebyly opakovaně se standardy provedeny a považuje je pro bezstandardovou metodu za vyhovující.

Výsledky analýz jsou uvedeny na tab. II.

2) Firma ORTEC (NSR, USA) . Analýzy byly prováděny na zařízení ORTEC 6230 instalovaném na elektronovém

rastrovaném mikroskopu Cambridge Stereoscan S 600. Software programs - SEEK. Analýzy byly provedeny s vlastními standardy firmy pro analýzu silikátů s komplexními standardy, pro analýzu kovů s čistými kovy.

Firma ORTEC neprováděla analýzu bezstandardovou metodou.

Výsledky analýz jsou uvedeny na tab. III.

3) Firma TRACOR-EUROPA (Holandsko, USA) . Provedení analýz bylo firmou zajištěno na jedné vysoké škole v Holandsku, která vlastní jejich zařízení.

Měření bylo provedeno na následujícím zařízení:
Scanning mikroskop JEOL 50 A
TRACOR NS-800 Multichannel Analyser
TRACOREX Detector (165 eV resolution).

Při měření byly použity vlastní standardy čistých kovů. Firma TRACOR nezajistila provedení analýz vzorků se silikáty.

Výsledky analýz jsou uvedeny na tab. IV.

4) Firma LINK Systems (Anglie). Všechny vzorky byly analyzovány na: LINK Systems 290 analyser montovaném na Cambridge Stereoscan 2A.

Každý vzorek byl analyzován 2x při 20 kV a expoziční době 100 sec.

Firma připomíná, že bylo nutno silikáty napařit silnou vrstvou uhlíku což mohlo ovlivnit výsledky analýz sodíku.

Výsledky analýz jsou uvedeny na tab. Va a Vb.

5) Analýzy na elektronové mikrosondě s krystalovými spektrometry firmy JEOL (Japonsko).

Pro srovnání systému EDA s klasickou mikrosondou s krystalovými spektrometry uvádíme výsledky analýz provedené na našich vzorcích firmou JEOL v roce 1976 v Tokiu.

Firma JEOL provedla analýzu na klasickém mikroanalýzátoru JXA 50a s údajně automaticky řízenými spektrometry (krystalovými).

Výsledky analýz jsou uvedeny na tab. VI.

Diskuse a shrnutí výsledků.

Účelem předložených výsledků analýz bylo v zásadě zjistit současný stav a možnosti vyhodnocování spekter energiově dispersních analyzátorů různých firem pro kvantitativní mikroanalýzu.

Laskavostí několika výrobních firem, které se ucházejí o uplatnění na československém trhu a nabízejí čs.

organizacím své výrobky, byly analyzovány totožné vzorky na několika energiově dispersních analyzátorech.

Kvalitativní výsledky a vyhodnocení spekter na přístrojích různých firem se navzájem mnoho od sebe neliší.

Jinak je tomu při využití těchto spekter pro kvantitativní analýzu. Zde má každá z firem vlastní techniku zpracování spektra počítačem - software.

Předložené výsledky umožňují především vzájemné srovnání používání rozdílných software různých firem.

Z výsledků vyplývá, že správnost i reprodukovatelnost dosahovaných analýz je pozoruhodná především při vyšších obsazích daného prvku. Při nízkých obsazích (pod 1%) je správnost stále nedostatečná. V porovnání s klasickými mikroanalýzátory používajícími krystalové spektrometry je dosahovaná správnost i přesnost výsledků obecně nižší, zvláště pak při nižších obsazích sledovaných prvků.

Překvapivě dobrá je především správnost výsledků analýz dosahovaná bezstandardovou metodou a to jak pro kovové tak pro nekovové materiály. Analýzy jsou sice poněkud méně přesné než výsledky získané klasickými metodami srovnávacími (tj. se standardy), avšak jsou daleko lepší než tzv. polokvantitativní analýzy získané z relativních intenzit na EMA s krystalovými spektrometry.

Předpokládáme, že zájemci si provedou vlastní konkrétní hodnocení výsledků analýz pro jednotlivé prvky a podle potřeby požádají jednotlivé firmy o bližší vysvětlení.

Považujeme za svoji milou povinnost poděkovat všem zahraničním firmám - dodavatelům energiově dispersních analyzátorů za provedení těchto kontrolních analýz a za souhlas s jejich uveřejněním v bulletinu Čs. spektroskopické společnosti.

Tab. I Ib : Analýzy provedené firmou EDAX (květen 1976)

silikáty

Poř. čís.	Název, vzorek	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
1	Kaersutite G 23	18,46 18,461	3,38 3,334	7,03 7,634	9,71 9,616	0,07	6,9 6,480	7,23 7,154	2,07 2,067	1,32 1,250
2	Amfibol V2	20,09 21,522 20,771	0,54 0,467 0,589	5,0 5,231 5,293	11,7 10,530 11,707		7,90 7,541 8,892	7,32 7,265 7,255	2,26 2,544 2,675	1,01 0,896 0,993
3	Syntetické sklo M 1	32,34 33,790 33,538		5,1 5,976 5,152	1,77 0,847 1,764				3,74 2,776 3,871	10,4 9,608 10,392
4	Syntetické sklo M 8	27,68 30,190 28,966			15,6 12,629 15,623		2,90 3,105 3,286	9,27 9,079 9,218	0,20 0,496 0,352	1,58 1,497 1,592
5	Syntetické sklo M 12	19,30 24,310 20,645			30,36 24,843 30,658		2,85 3,403 3,325		0,20 0,687 0,353	11,5 12,371 11,557
6	Kontrolní vzorek Jurek 1	17,82 20,176 18,897	0,50 0,608 0,500	8,84 10,657 9,101	4,64 3,808 4,381		13,31 14,656 14,590		0,23 1,134 1,106	8,63 7,958 10,495
7	Kontrolní vzorek Jurek 2	19,18 20,297 19,239	0,33 0,202 0,252	7,75 9,089 7,809	1,66 0,953 1,278		15,67 16,690 16,364		0,31 1,480 1,569	8,78 7,356 8,894

54

Poznámka: První analýza je "správná" (mokrou cestou); druhá analýza je provedena fou EDAX "bezstandardovou metodou"; třetí analýza je provedena firmou EDAX a kaersutite je použit jako standard.

Tab. III a : Analýzy provedené firmou ORTEC (duben 1976)

silikáty

Poř. čís.	Název, vzorek	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K
1	Kaersutite G 23	18,46 18,36	3,38 3,16	7,03 8,02	9,71 9,4	0,07	6,9 8,54	7,23 10,78	2,07 2,1	1,32 1,3
2	Amfibol V 2	20,09 20,94	0,54 0,6	5,0 5,35	11,7 11,51	0,3 0,27	7,90 7,90	7,32 10,89	2,26 2,26	1,01 0,96
3	Syntetické sklo M 1	32,34 33,06		5,1 6,0	1,77 1,59				3,74 4,28	10,4 10,5
4	Syntetické sklo M 8	27,68 28,93			15,6 13,91		2,90 3,89	9,27 14,92	0,20 0,20	1,58 1,56
5	Syntetické sklo M 12	19,30 20,08 21,88			30,36 25,86 23,59		2,85 3,53 3,00	0,10	0,20	11,5 10,55 11,33

55

Poznámka: První analýza je "správná" (mokrou cestou); druhá analýza je provedena firmou ORTEC s vlastními komplexními standardy; sklo M 12 bylo v souboru analyzovaných vzorků 2 x.

Tab. III b : Analýzy provedené firmou ORTEC (duben 1976)

K o v y

Poř. čís. vzorek	Název	Mn	Si	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Fe	V	Co	W	Al	Cu
1	Nástrojová ocel	0,60	0,40	6,28	1,21	72,8	1,72	5,09	10,68	0,10				
		0,68	1,99	4,70	1,99	69,57	1,44	7,19	14,44	2,03				
		0,42	0,3	4,94	1,8	71,13	1,81	6,00	13,58					
2	Austenitická ocel 221	1,21	0,50	16,27	16,92	1,84	0,80	63,50	0,69					
		1,59	1,07	13,92	18,42	2,33	1,32	60,66						
		1,36	1,18	15,56	16,43	1,58	1,42	62,42						
3	Čisté Fe					100,0								
						100,0								
4	Permaloy	0,67	0,30	0,009	1,88	75,6	zbytek							4,88
		0,62	1,05	1,55	76,65	14,38					0,47		1,73	5,28
		0,55	0,83	1,88	74,34	16,68					0,39			5,61
5	Alabandin FeInS	52,06	37,02			10,92								
		53,74	36,52			9,74								
		53,30	36,76			9,94							1,36	

56

Poznámky: První analýza je "správná" (mokrou cestou); druhá a třetí analýza je provedena firmou ORTEC s použitím jejich vlastních standardů. Druhá analýza byla firmou provedena bez znalosti podrobnějších údajů o analyzovaných vzorcích. Při třetí analýze firma již znala složení vzorků.

Tab. IV. : Analýzy provedené firmou Tracor (duben 1977)

K o v y

Poř. čís. vzorek	Název	Mn	Si	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Fe	V	Co	W	Al	Cu
1	Nástrojová ocel	0,60	0,40	6,28	1,21	72,8	1,72	5,09	10,68	0,10				
		0,5	1,8	5,2	1,8	71,1	1,5	5,6	14,2					
2	Austenitická ocel 221	1,21	0,50	16,27	16,92	1,84	0,80	63,5	0,7					
		1,2	0,5	16,4	17,4	1,7	61,7	0,1						
3	Čisté Fe					100								
						100								
4	Permaloy	0,67	0,30	0,009	1,88	75,6	zbytek							4,8
		0,6	0,4	1,9	75,7	15,9					0,5			4,8
5	Alabandin FeInS	52,06	37,02			10,92								
		53,4	36,9			9,5								

57

Poznámky : První analýza je "správná" (mokrou cestou); druhá analýza je provedena firmou TRACOR s použitím jejich vlastních standardů.

Tab. Va : Analýzy kontrolních vzorků provedené firmou LINK (únor 1978) k o v y

Poř. číslo	Název	Mn	Si	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Fe	V	Co	W	Cu
1	Nástrojová ocel	0,60 0,482 0,509	0,40		6,28 5,228 5,261		1,21 1,474 1,560		72,8 69,057 69,447	1,72 1,783 1,604	5,09 6,182 6,036	10,68 13,731 13,554	
2	Austenitická ocel	1,21 1,286 1,549	0,50 1,348 1,404		16,27 17,262 17,382	16,92 16,489 16,414	1,84 2,047 1,439	0,80 0,846 0,592	63,50 60,791 60,740				
3	Čisté Fe		0,963 0,973						100,00 99,372 99,207				4,86 5,025 4,901
4	Permaloy	0,67 0,460 0,656	0,30 1,333 1,441	0,009	1,88 2,116 1,894	75,6 74,481 74,633			zbytek 16,838 16,873				
5	Alabandín FeMnS	52,06 55,262 55,320	0,641 0,664 0,664	37,02 34,995 34,983					10,92 9,439 9,609				
6	Uhliřková ocel	0,60 0,702 0,672	0,40 0,812 0,898				0,819 0,484		zbytek 97,711 97,882				

Poznámka: První analýza je správná (mokrou cestou); druhá analýza je provedena firmou LINK s použitím jejich vlastních standardů.

Tab. Vb : Analýzy kontrolních vzorků provedené firmou LINK (únor 1978) silikáty

Poř. číslo	Název	Si	Th	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	O
1	Kaersutite	18,46 19,664 19,80	3,38 3,649 3,639	7,03 7,271 7,358	7,91 10,639 10,827	0,07	6,9 6,538 6,45	7,23 7,167 6,903	2,07 1,573 1,469	1,32 1,364 1,385	10,68 42,133 42,155
2	Amfibol V2	20,03 21,373 21,313	0,54 0,499 0,546	5,0 4,922 5,046	11,7 11,955 11,915		7,90 7,565 7,553	7,32 7,455 7,638	2,28 2,329 2,473	1,01 1,052 1,139	42,523 42,065
3	Syntetické sklo M 1	32,34 33,064 33,114		5,1 5,202 4,946	1,77 1,373 1,352				3,74 3,202 3,335	10,4 10,562 10,743	46,598 46,511
4	Syntetické sklo M 8	27,68 28,929 29,019	0,185 0,230		15,6 14,269 13,985		2,9 2,899 2,977	9,27 9,362 9,279	0,20	1,58 1,498 1,609	42,858 42,900
5	Syntetické sklo M 12	19,30 20,312 19,973	0,309 0,353	0,192 0,216	30,36 27,935 27,939		2,85 2,848 2,873	0,10	0,20	11,5 11,635 11,686	36,769 36,960

Poznámka: První analýza je správná (mokrou cestou); druhá analýza je provedena firmou LINK s použitím jejich vlastních standardů.

Tab. VI a : Výsledky analýz podle fy JEOL (květen 1976)

silikáty

Poř. číslo vzorek	Název vzorek	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	O + voda
1	Kaersutite (16)	39,51	5,64	14,26	12,50	0,09	11,36	10,12	2,80	1,59	
	(17)	41,95	5,47	13,88	13,02	0,12	10,28	10,03	2,94	1,83	
		41,55	5,43	13,97	12,37	0,11	10,98	9,95	2,93	1,79	
2	Amfibol V2 (9)	42,99	0,91	9,54	15,03	0,45	13,10	10,25	3,05	1,22	2,64
	(10)	45,95	0,84	8,83	14,66	0,47	12,87	10,76	3,48	1,32	
		45,83	0,82	8,70	14,64	0,41	13,30	10,79	3,47	1,20	
3	Syntetické sklo M 8	59,24			20,15		4,81	12,98	0,27	1,91	
	(1)	63,68	0,31	0,15	16,49	0,08	4,82	13,13	0,19	1,93	
	(2)	62,84	0,16	0,15	17,21	0,07	4,85	13,46	0,22	1,93	
	(3)	62,40	0,28	0,14	17,73	0,09	5,09	12,86	0,22	1,85	
	(4)	63,11	0,19	0,10	17,13	0,03	5,10	13,07	0,21	1,95	
	(6)	62,07	0,21	0,13	17,06	0,00	4,76	13,63	0,19	1,92	
	(7)	63,53	0,34	0,13	17,42	0,02	4,44	12,76	0,22	1,88	
	(8)	62,76	0,23	0,10	17,90	0,00	4,25	13,57	0,17	1,75	

Pozn.: 1. Analýzy provedeny na přístroji JCSA - 50 A údajně s automaticky řízenými spektrometry - krystalovými!

2. Prac. podmínky : 15 kV, korekce B-A metoda

3. Standardy: Na sklo, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K sklo, CaO, SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, NiO

4. V závorkách uvedena čísla značí pravděpodobně analýzy v různých místech analyzovaného zrníčka

5. První analýza je "správná", provedená mokrou cestou. Ostatní analýzy provedla fa JEOL.

8

Tab. VI b.: Výsledky analýz podle firmy JEOL (květen 1976)

kovové vzorky

Poř. číslo	Název, vzorek	Mn	Si	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Fe	V	Co	W	Al	Cu
1	Austenitická ocel 221	1,21	0,50		16,27	16,92	1,84	0,80	63,50		0,06	0,00	0,25	
		1,46	0,44		17,24	17,06	1,61		61,98					
2	Permaloy	0,67	0,30	0,009	75,6	75,6			zbyt.		1,88		4,86	
		0,60	0,11		1,97	75,29	0,02		16,65		0,19		0,00	5,13
3	Fe čisté	0,00	0,00		0,03	0,06	0,00		100,00		0,11		0,61	0,12

9

Poznámky: 1. Analýzy provedeny na přístroji JCSA - 50 A údajně s automaticky řízenými spektrometry - krystalovými!

2. První analýza je "správná" mokrou cestou. Druhá analýza je od fy JEOL

3. Pracovní parametry: 25 kV, průměr svazku - 10 um,

4. Standardy : čisté kovy

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

Za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan CSc.

Redakce M.Večerková. Redakční uzávěrka červen 1978.

Pouze pro vnitřní potřebu.