

Československá spektroskopická společnost

# Bulletin

34

Čs. spektroskopická spol.  
příloha  
SYNTHOVA  
Příloha č. 162

1981

B u l l e t i n

Číslo 34

červen 1981

31. schůze hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti při ČSAV se konala dne 11. června 1981 v Národním technickém muzeu v Praze 7.

Schůzi zahájil a řídil Dr. J. Kuba.

Z programu:

Dr. Rubeška přednesl návrh plánu odborné činnosti na rok 1982. Plán byl rámcově schválen; připomínky prof. Plška budou při realizaci vzaty v úvahu.

Doc. Ksandr přednesl plán zahraničních styků. V příštím roce se plánuje uspořádání 4. čs. konference atomové absorpční spektroskopii se zahraniční účastí, na kterou bude pozváno 7 plenárních přednášejících ze zahraničí. Kromě toho plánuje Společnost pozvání 9 zahraničních hostů.

Dr. Moldan podal zprávu o plánované úpravě obsahu i vydávání Bulletinu.

Doporučuje se zařadit do Bulletinu následující rubriky:

zprávy ze Společnosti /zasedání HV a VS/

zprávy ze sekcí /přednášky ze schůzí/

informace o mezinárodních konferencích

překlady článků o nových spektr. technikách, přednášky a pod.

zprávy z komisí

společenská rubrika

obsah

Redakční rada se bude skládat z členů předsednictva.

Byl schválen rozpočet na rok 1982, který přednesl Ing. Kosina. Ing. Kosina také upozornil, že proplácení cestovních účtů pro přednášející /vyzvaných přednášek/ na schůzích odborných skupin musí být předem schváleno předsednictvem.

Dr. Rubeška oznámil, že vzhledem k současným požadavkům ČSAV se ukázalo, že není účelné významně měnit strukturu Společnosti.

## SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

25. pracovní schůze sekce se konala dne 4. června 1981 v Domě kultury ROH Poldi SONP na Kladně na téma: Úkoly československé spektroskopie v období 7. pětiletky z hlediska XVI. sjezdu KSČ. Schůzi připravil a řídil Dr. Jan Mráz.

Byly předneseny přednášky:

Jan Mráz, Výzkumný ústav ČKD, Praha: Úkoly československé spektroskopie v období 7. pětiletky z hlediska závěrů XVI. sjezdu KSČ.

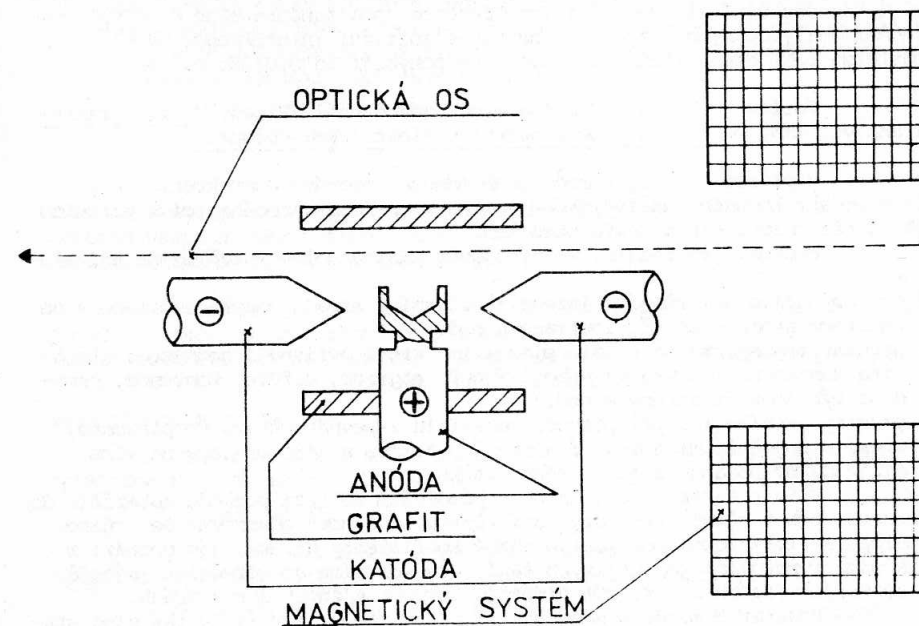
resumé nedodáno.

Mikuláš Matherly, Katedra chemie Hutnické fakulty VŠT, Košice a H. Nickel, Institut für Reaktorwerkstoffe, KFA - Jülich, BRD: Použití dvojplazmového oblúku v emisnej atómovej spektrochemii.

Dvojplazmový oblúkový výboj sa realizuje použitím dvoch samostatne pracujúcich budiacich zdrojov jednosmerného prúdu o napätí 220 V a intenzite 10 A. Nosná elektróda, ktorá je anódou, je svislá a na ňu kolmo sú orientované dve pomocné protielektródy, ktoré sú katodicky zapojené /Obr. 1/. Elektródy sa nachádzajú v grafitovej trubici. Počas expozície na tento systém elektród sa pôsobí slabým magnetickým poľom o intenzite cca  $10^{-3}$  T. V dôsledku nízkej intenzity magnetického poľa plazma ešte nerotuje, len sa rozširuje. Toto rozšírenie plazmy, ako aj "uzatvárací efekt" grafitovej trubice zvyšuje čas zdržiavania sa budených častíc v plazme.

V rámci výskumov sa optimalizovala analytická metóda pre stanovenie 19 kovových prvkov /Ag, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn/ v gravitačných prašných spadoch. As a Hg nebolo možné touto technikou účinne stanovovať. V prvom rade sa eliminoval matrixefekt a ako najúčinnější prídavok sa overil štvorbortan dvojlítny. Prídavkom tohoto pufru sa v širokom rozsahu koncentrácií hlavných komponentov /CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>/ účinne odstránil rozdielny matrixefekt. Štúdiom vyparovacích procesov sa určila optimálna expozičná doba, ktorá v záujme zvýšenia dôkazuschopnosti sa určila ako dvakrát opakovaná expozícia. Pri expozícii

sa použilo 5 sekundové predpálenie a samotná expozícia bola iba 25 sekúnd dlhá. Tým sa dosiahli optimálne hodnoty sčernenia pozadia spektier. Hodnoty hraníc dôkazu sa nachádzali v rozpätí od 50 ppb do 30 ppb a hodnoty relatívnej presnosti stanovenia sa pohybovali od  $\pm 16\%$  do  $\pm 5\%$ . Nevýhodou tohoto typu budenia je však skutočnosť, že hodnoty smerníc analytických kalibračných priamok boli spravidla nižšie ako 0,8, ba vyskytli sa aj hodnoty okolo 0,5, čo nepriaznivo ovplyvnilo hodnoty relatívnych presností stanovenia.



Vítězslav Rett, Ivan Hlaváček, Poldi SONP, Kladno: Použití indukčně vázaného plazmatu pro analýzu strusek a žáruvzdorných materiálů.

Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmovým zdrojem je vhodná pro stanovení oxidů Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Si a Ti ve struskách a jiných nekovových materiálech s obsahem do 25% CaF<sub>2</sub>. Měření se prováděla

na kvantometru 33000 IA, bez počítače. Štěrbiny se otevírají sekvenčně. Frekvence 27,12 MHz, činný výkon 1250 W, hořák Fasselův, zmlžovač pneumatický Meinhard bez peristaltické pumpy, integrační čas 5 až 20 sek.

K rozkladu vzorků se osvědčilo tavení směsí sody a boraxu a loužení HCl. Ucpávání zmlžovače alkalickými solemi bylo odstraněno přidávkem kyseliny fosforečné a zvlhčováním nosného proudu argonu. Vliv průtoku nosného plynu je značný a je třeba ho udržovat konstantní. Úpravou pozorovacích výšek byl snížen vliv kolísání průtoku nosného plynu na stanovení Mn a vliv alkalických solí na stanovení Ca, Al a Cr. Referentní prvek-ruthenium zlepšil reprodukovatelnost stanovení Ca 6x, Ti a Cr 4x, Al 2x, Si a Mn 1,6 x. Relativní směrodatné odchylky při vysokých obsazích jsou menší než 1%, kromě Fe, u kterého činí 2%. Matriční interference jsou zanedbatelné díky velkému zředění analyzovaných roztoků, 3 nalezené aditivní interference neovlivňují podstatně meze stanovitelnosti, které se pohybují od 0,01 do 0,1 %.

Václav Chlan, Škoda o.p., závod Hutě, Plzeň: Vliv charakteru analytického vzorku na proces buzení v elektrickém oblouku.

V příspěvku byly formou přehledného referátu charakterizovány vlivy povahy kovového analytického vzorku na procesy probíhající v plazmatu výboje při buzení elektrickým obloukem.

Procesy probíhající ve výbojovém plazmatu lze rozdělit na tři skupiny:

- 1/ procesy přímo ovlivňující intenzitu záření plazmatu /např. excitace a deexcitace atomů a iontů, ionizace a pod./
- 2/ procesy transportu materiálu plazmatem, které ovlivňují hodnotu a stabilitu koncentrací prvků ve výboji /např. migrace, difúze, konvence, proudění výbojové atmosféry a pod./
- 3/ procesy probíhající při převodu materiálu z pevného stavu do plazmatu, které v největší míře určují složení plazmatu a zároveň jsou nejvíce ovlivňovány povahou analytického vzorku.

Vliv struktury se uplatňuje především ve fázi převodu materiálu do plazmatu, neboť různé struktury mají různou schopnost odapřovat se, různou tepelnou a elektrickou vodivost a různé koeficienty difúze. Tím dochází k frakčnímu vypařování jednotlivých fází, přednostnímu soustředování výbojů na některých fázích a k různým difúzním tokům v různých strukturách.

Podstatně menší a snadněji eliminovatelný je vliv fyzikálního stavu vzorku /např. vliv hmotnosti, tvaru, teploty, tepelné a elektrické vodivosti vzorku, kvality analyzovaného povrchu a pod./.

Stanislav Tichý, Výzkumný ústav ČKD, Praha: Příspěvek k aplikaci argon-vodíkové směsi v automatické spektrometrii, při analýze slitin železa.

Přednáška byla věnována řešení problému rušivého vlivu kyslíku a jeho eliminace použitím směsi argon + vodík. Je proveden termodynamický rozbor reakcí prvků přítomných v plazmatu s kyslíkem a je zhodnocen mechanismus vzniku a působení oxidačních reakcí na protielektrodě. Dále byl proveden výklad experimentálních výsledků při nasazení směsi argon + vodík k eliminaci rušivého vlivu kyslíku při automatické spektrometrické analýze.

Eduard P l š k o, Geologický ústav Přírodovědecké fakulty UK, Bratislava: Využitie chemických reakcií v plazme.

Pracovníci v oblasti spektrochemickej analýzy využívajú plazmu elektrických výbojov na atomizáciu a budenie spektra vzoriek pre analytické účely. Prednáška mala za úlohu informovať o ďalších možnostiach využitia plazmy, najmä v oblasti syntézy nie bežných zlúčenín. Po historickom úvode o plazmovom stave sa diskutovali vlastnosti nízkotlakovej a vysokotlakovej plazmy. Ukázalo sa na možnosť využitia reakcií v plazme generovaného atómového vodíka, dusíka, halogénov i iných prvkov. Hodnotil sa vznik radikálov v plazme, ako aj vznik zlúčenín tvoriacich základ fauny a flóry a to i s ohľadom na medzihviezdny priestor. Záverom sa poukázalo na problémy, ktoré treba vyriešiť pre širšie využitie plazmy pre syntézy v technologickom meradle, najmä z hľadiska ich energetickej bilancie.

Odborná skupina automatické spektrometrie v hutnictví

Odborná skupina spektroskopie kovů

Odborná skupina laserové mikroanalýzy

uspořádaly dne 3.června 1981 společnou pracovní schůzi v rámci zasedání sekce optické atomové spektroskopie. Schůzi připravili a řídili: Ing. Karel Kuboň, Ing. Vladimíra Jánošíková, Ing. Oldřiška Staňková

Byly předneseny přednášky:

Otakar Bělohávek, Poldi SONP, Kladno: Technologie spektrometrických metod v Poldi SONP.

souhrn nedodán

Miluše Veselá, VÚ kovů Panenské Břežany: Použití spektrální analýzy pro kontrolu výroby antimonu vysoké čistoty.

Pro kontrolu vysoké čistoty byla používána jak metoda přímé spektrální analýzy, tak i metoda spektrochemická. Přímou spektrální analýzou byly v antimonu určovány Cu a Ag s mezí stanovitelností 0,1 ppm a Ni, Fe, Pb a Bi s mezí stanovitelnosti 0,3 ppm. Srovnávací vzorky ve tvaru tyčinky byly připraveny z antimonu /čistoty min 6N/, do kterého byly nalegovány jednotlivé prvky tak, že nejprve byly připraveny předslitiny, s obsahem 0,1% stanovu. Prvků, které se dále ředily vysoce čistým antimonem na požadované koncentrace.

Z dodávaného antimonu byly rovněž připraveny elektrody ve tvaru tyčinky o průměru 7 mm. Vzorek byl zapojen jako katoda v přerušované oblouku stejnoměrného proudu o intenzitě 10 A. Protielektrodou byl grafitový uhlík SU 202. Porovnávacím prvkem pro všechny sledované prvky byl Sb /285,8 mm./.

Při spektrochemické metodě byl antimon odstraněn ve formě bromidu a stopové prvky nakoncentrovány na uhlíkový prášek /50mg/ obsahující chlorid sodný. Mez stanovitelnosti při navážce 1 g antimonu byla pro měď a stříbro 0,01 ppm, pro vizmut, mangan, olovo 0,1 ppm, pro nikl a hořčík

0,2 ppm a pro železo a hliník 0,3 ppm. Spektra byla snímána na mřížkovém spektrografu PGS - 2.

Dále byl kriticky hodnocen zdroj a velikost chyb vznikajících při nabohacovacích metodách, protože mají podstatný vliv na hodnotu slepého pokusu, který je rozhodující veličinou určující citlivost analýzy.

Vladimíra J á n o š í k o v á , Vítkovice - Výzkumné ústavy, Ostrava: Laserové zdroje s řízeným a neřízeným režimem buzení při analýze hutních materiálů.

Byla provedena charakteristika laserových budících zdrojů pro spektrální analýzu z hlediska hustoty výkonu svazku paprsků laseru pro neřízený a řízený režim impulzů / $10^8 \text{ W cm}^{-2}$  až  $10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ /.

Proces ohřevu po dopadu laserového svazku i proces odpařování a vzniku plazmového oblaku zářících atomů je pro oba zmíněné režimy buzení podrobně studován. Byl podán přehled a seznámení se závěry některých autorů /Ready, Klocke, Strasheim, Scott, Allemann, Petuch, Jankovski/.

Vznik a charakter spektra je závislý kromě řízení režimu laseru na jednostupňovém nebo dvojestupňovém systému zdroje /pouze primární buzení laserovým svazkem, nebo se sekundárním elektrickým výbojem pomocných elektrod/, na geometrickém uspořádání zdroje, okolní atmosféře atd. Rozhodující hodnotící kritérium je mez důkazu a strukturní rozlišovací schopnost. /Obecně je abs. mez důkazu  $10^{-12}$  až  $10^{-14}$  g a rozlišovací schopnost 10 až 200  $\mu\text{m}$ /.

Byly uvedeny specifické vlastnosti zdroje, které je možno využít při praktických aplikacích /lokality výboje, odstranění vlivu "třetích prvků"/.

Byla uvedena charakteristika metod pro řízený a neřízený režim laseru v jednostupňovém nebo dvojestupňovém uspořádání zdroje pro mikroanalýzu hutních materiálů pomocí mikroanalýzátoru IMA-1.

Karel K u b o ň , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava: Informace o současném stavu a výhledech v přístrojové technice.

souhrn nedodán.

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiálů

VI. seminář o emisní spektrochemii na téma: Speciální analytické problémy spektrochemie nevodivých materiálů se konal ve dnech 26.-30. ledna 1981 v Šarpanci.

Byly předneseny přednášky:

Karol F l ó r i á n , Katedra chemie HF VŠT, Košice: Možnosti modernizácie denzitometrickéj techniky.

Ani v súčasnej dobe nepoklesol význam spektrografických metód, lebo v niektorých oblastiach ani najmodernejšie spektrometre nemôžu súperiť s vysokou priestorovou a intenzitnou informačnou kapacitou fotografickej emulzie. Súčasná aplikácia výpočtovej techniky a vývoj moderných polo- alebo úplne automatizovaných denzitometrov odkryli nové možnosti širšieho využitia

súboru informácií, zachytených na fotografickej emulzii a viedli k prehodnoteniu požiadaviek kladených na zariadenia, slúžiace k vyhodnocovaniu fotograficky registrovaných spektier.

Pri konvenčných mikrofotometroch je samotné meranie pomalé, vyčerpávajúce a množstvo spracovateľných informácií je značne obmedzené. Tieto zariadenia umožňujú spoľahlivé meranie hodnôt sčernení v rozmedzí 0 až 2,0; táto pomerne úzka meracia oblasť tiež zhoršuje účinnosť využitia informácií. U moderných mikrodenzitometroch sa účinnosť využitia informácií zvýšila automatizovaním merania za použitia riadenia počítačom alebo mikroprocesorom. Z tejto skupiny zariadení je možné uviesť rad prístrojov komerčne vyrábaných i modernizované automatické zariadenia vyvinuté väčšinou na báze štandardného mikrofotometra. Účelnejšie je však zavádzanie poloautomatických zariadení s rozšíreným meracím rozsahom a digitálnym výstupom meraných hodnôt.

Zariadenia tohto typu boli výsledkom modernizácií konvenčného rýchlofotometra G-II v posledných rokoch, napríklad nahradením galvanometra digitálnym voltmetrom, spojeným so zariadením pre zber dát /hlavne v NDR/, rýchlofotometer G-II v spojení s diaľnopisom T-100, resp. minikalkulačkou /MLR/. Z komerčne vyrábaných prístrojov patrí do tejto skupiny novovyvinutý model MD-100 firmy C. Zeiss-Jena.

Všetky uvedené zariadenia jednoznačne zvyšujú presnosť a správnosť spektrografického vyhodnocovania a v rámci poloautomatickej prevádzky zvyšujú rýchlosť samotného vyhodnocovania. Vhodne uskutočnenými úpravami sú u všetkých týchto typov v značnej miere znížené oba druhy systematických chýb /chyba linearity, chyba zapríčinená rozptyleným svetlom/ a rozšírený rozsah merateľných sčernení zabezpečuje zvýšenie množstva informácií získateľných pri spektrografickom vyhodnocovaní.

Mikuláš M a t h e r n y , Katedra chemie HF VŠT, Košice: Ťažiskové body optimalizácie spektrochemických analytických metód.

Základným ťažiskovým bodom optimalizácie je určenie presných a systematických chýb, prostých intenzitných hodnôt, čo je vždy podmienené denzitometrickou technikou a operáciou transformácie hodnôt zčernení na hodnoty intenzitné, resp. na ich dekadické logaritmy, tzv. hodnoty Y a to rovnako pre hodnoty analytických signálov, tak aj pre hodnoty intenzít pozadia. Vieryhodnosť ďalších procedúr podmieňuje zvlášť výrazne procedúra korekcie intenzít analytických signálov na intenzitu pozadia, ktorá je nevyhnutou operáciou hlavne pri stopovej analýze. Tretím prvkom optimalizácie je vyriešenie eliminácie matricefektov v tesnej súvislosti s určením optimálneho pomeru korigovaných analytických signálov k šumu. Táto procedúra sa musí riešiť u termických buzení v závislosti na prvkovo špecifických vyparovacích vlastnostiach buzených matrixov. V súlade s predbežným návrhom na výber dvojíc analytických spektrálnych čiar a hlavne porovnávacieho prvku, je nutné túto voľbu už za zohľadnenia výsledkov optimalizácie vyparovania a eliminácie matricefektov experimentálne a výpočtovo preveriť. Táto procedúra využíva komplexnú korelačno regresnú analýzu a jej znázornenie je vo tvare rozptylových elyps. Najzávažnejším bodom ďalšej časti optimalizačných procedúr je analytická kalibrácia, ktorá sa končí komplexným štatistickým hodnotením a v prípade lineárnych analytických funkcií i výpočtom hodnôt hranice dôkazu a garančnej hranice.

Eduard P l š k o , Geologický ústav PFUK, Bratislava: Problémy spektrochemie rozptýlených prvkov.

Na základe hodnotenia stability atómového jadra a elektrónového obalu sa podáva vzťah medzi geochemickými a spektrochemickými vlastnosťami prvkov. Diskutujú sa dôvody vedúce ku pomerne nedobrej dôkazoschopnosti tzv. rozptýlených prvkov spektrochemickými metódami ležiace ako v zložitosti ich spektier, tak i v nízkej prchavosti uvedených prvkov. Tvorba chemicky a termicky odolných zlúčenín týchto prvkov vedie ku ich nízkej migračnej schopnosti a tým k rozptýlenému charakteru ich výskytu v prírode, na rozdiel od prvkov tvoriacich významné ložiskové aglomerácie i napriek tomu, že ich celkový výskyt charakterizovaný klarkovými obsahmi je v mnohých prípadoch značne nižší než pri prvkov rozptýlených.

V ďalšej časti prednášky sa podrobne diskutoval vplyv spektrochemických prísad, typu budenia, chemickej úpravy vzorky, výberu porovnávacieho prvku a analytických spektrálnych čiar na parametre spektrochemického stanovenia na príklade B, W, Y, Sc, Nb, Ta, Zr, Hf a lantanoidov, ktoré tvoria typických predstaviteľov rozptýlených prvkov.

Miloň H ř í b a l , Ústav pro výzkum rud, Praha: Stanovení niobu, tantalu a skandia ve wolframitových koncentrátech.

Pro současné spektrochemické stanovení niobu, tantalu a skandia v produktech úpravy a zpracování cínwolframových rud byla na základě studia průběhu vypařování wolframitových koncentrátů z kráteru grafitové elektrody zvolena jako spektrochemická přísada směs fluoridu sodného a kyslíčnicku cínčitého a jako vnitřní standard lutecium. Za těchto podmínek bylo možné stanovit až 0,004% Nb, 0,008% Ta a 0,001% Sc při relativní směrodatné odchylce kolem 0,14 pro Nb a Ta a 0,08 pro Sc /vypočteno pro obsahy řádu 0,1% Nb a Ta a 0,01% Sc/. Správnost postupu byla ověřena porovnáním jeho výsledků s údaji neutronové aktivační analýzy, atomové absorpční spektrometrie a spektrofotometrického stanovení.

Jana K u b o v á , Eduard P l š k o , Geologický ústav PFUK, Bratislava: Spektrochemické stanovenie stopových prvkov v minerálnych vodách.

Spektrochemicky nemožno s dostatočnou presnosťou stanoviť stopové prvky bez predchádzajúceho nakoncentrovania, pretože väčšinou ide o koncentrácie, ktoré ležia pod dôkazoschopnosťou ich priameho stanovenia. Preto sme pracovali so suchými odparkami získanými z 1 litra vody bez akejkoľvek úpravy. Vzorky sme miešali s uhlíkovým práškom v pomere 1 : 1. Stanovovali sme prvky: B, Mn, Al, Sn, V, Cu, Ag, Co, Ni, Ti, Cr, Ba, Sr. Pri každej fotometrovanej spektrálnej čiare sa meralo i pozadie a pri vyhodnocovaní hodnôt Y sa robila korekcia na pozadie.

Čo sa týka získaných výsledkov, sú to hodnoty ppb, teda koncentrácie, ktoré sa v bežnej spektrochemickej praxi nestanovujú. Zhoda výsledkov získaných rôznymi analytickými metódami je v rámci 1 desiatinného poriadku a z ich vzájomného porovnania vidieť dostatočnú spoľahlivosť spektrochemickej metódy pre riešenie daného problému.

Erika K r a k o v s k á , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Vplyv rôznych budiacich parametrov na reprodukovateľnosť metódy rotačného disku.

V práci boli podrobne sledované vplyvy rôznych budiacich podmienok na reprodukovateľnosť metódy rotačného disku pri roztokovej emisnej spektrálnej analýze. Sledovalo sa 17 typov budiacich podmienok, ktoré se menili v rámci možností generátora UBI-I. Z matrixu 10 prvkov boli vybrané štyri, pri ktorých sa sledovala intenzita spektrálnej čiary, pomer intenzity spektrálnej čiary a intenzity pozadia, ako aj hodnoty relatívnych štandardných odchýlok. Na základe získaných poznatkov boli vybrané také spôsoby budenia, ktorými sa dosiahli optimálne hodnoty. Týmito typmi budenia sa ďalej sledoval vplyv počtu otáčok, množstvo použitého roztoku, rôznych elektródových materiálov a tvar elektród a prídavok alkalického prvku na vyššie uvedené parametre.

Erika K r a k o v s k á , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Sledovanie vyparovania v závislosti od budiacich podmienok pri metóde rotačného disku.

Boli vybrané optimálne typy budenia generátorom UBI-I z hľadiska stopovej analýzy. Pracovalo sa metódou pohybujúcej kazety, pričom jeden krok sa snímal 20 sekúnd a celý sledovaný čas trval 240 sekúnd. Z vyparovacích kriviek je zrejme, že intenzita sledovaných spektrálnych čiar u väčšiny prvkov narastá do cca 90 až 100 sekúnd. Po tomto čase buď sa udržuje na rovnakej úrovni, alebo klesá v závislosti od toho, o ktorý prvok sa jedná a tiež v závislosti od druhu budenia a množstva použitého roztoku. Z tohoto hľadiska najrovnomernejšie odparovanie zaisťuje použitie jednosmerného prerušovaného oblúka pri anodickej polarite kotúča, alebo použitie iskry superponovanej na striedavý oblúk. V druhom prípade sa však dosahujú /s výnimkou Al/ výrazne nižšie hodnoty intenzít sledovaných spektrálnych čiar.

Ladislav K o l l e r , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Zavádzanie ultrazvukom pripraveného aerosolu do plazmy cez spodnú elektródu.

Jednoduchý, rýchly a reprodukovateľný prívod roztoku do plazmy je najdôležitejším problémom roztokovej spektrálnej analýzy. Osobný ultrazvukový inhalátor TUR USI-3 /NDR/ s upravenou celou pre rýchlu výmenu vzoriek sa využíval pre prípravu aerosolu pomocou ultrazvukových vln o frekvencii 2,5 MHz. Aerosol o priemere väčšiny častíc 1,5 - 2  $\mu\text{m}$  sa zavádza cez spodnú prevrtnanú uhlíkovú elektródu do oblúkovej plazmy. Stanovili sa optimálne prístrojové parametre generátora ultrazvukových vln. Sledovali sa podmienky rozprašovania roztoku a stanovila sa optimálna hodnota rýchlosti prívodu roztoku do plazmy /0,46 ml min<sup>-1</sup>/, ktorá sa dosiahla pri prietoku vzduchu 1 l min<sup>-1</sup>. S využitím generátora UBI-1 sa preverili rôzne spôsoby budenia. Najintenzívnejšie spektrálne čiary poskytoval oblúk jednosmerného prúdu s katodickou polarizáciou spodnej elektródy. Spektrá sa registrovali pomocou mriežkového spektrografu PGS-2. Metóda vykazovala pre sledované prvky hranice dôkazu okolo hodnoty  $\mu\text{g ml}^{-1}$  pri relatívnej presnosti stanovenia v priemere okolo hodnoty  $\pm 20\%$ .

Ladislav K o l l e r , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Vplyv koncentrácie Na a Li na výkonnosť roztokovej spektrálnej analýzy.

Pri metóde, ktorá využila ultrazvuk na prípravu aerosolu, ktorý sa zavádzal do plazmy oblúka jednosmerného prúdu cez spodnú elektródu sa systematicky sledoval vplyv koncentrácie dusičnanov, Cs, K, Na, Li, Ca, Mg a Zn na intenzitu spektrálnych čiar sledovaných prvkov /In, Al, Cr, Cu, Pd a Hg/. Najvýraznejší vplyv na intenzitu spektrálnych čiar sa pozoroval v prípade Na a Li. Intenzita spektrálnych čiar sa výrazne zvyšovala s narastaním koncentrácie Na a Li s výnimkou spektrálnej čiary Hg. Hodnoty relatívnej presnosti stanovenia bez prídavku sa pohybovali okolo  $\pm 20\%$ , s prídavkom Li okolo  $\pm 15\%$  a s prídavkom Na okolo  $\pm 5\%$ . Pri nezmenených pracovných podmienkach optimálny prídavok Na / 1 mol.l<sup>-1</sup>/ poskytol o 1 až 2 poriadky výhodnejšie hodnoty hranice dôkazu a súčasne zapríčinil dosiahnutie výrazne výhodnejších hodnôt relatívnej presnosti stanovenia.

Ľ. B l a h u t , Ivan H r i c , Eliáš F e r i a n č i k , Geologický prieskum, n.p., Spišská Nová Ves: Indukčne viazaná plazma ako budiaci zdroj.

V referáte bol podrobne vysvetlený základný princíp vzniku indukčne viazanej plazmy a bolo opísané jej emisné spektrum. Okrem toho boli v referáte uvedené pracoviská, ktoré využívajú spektrometre s IC-plazmou na sériovú analýzu vzoriek a pracoviská na ktorých sa vykonáva viac menej základný výskum zameraný na obecnější účely v súvislosti s využitím ICP pre analýzu vzoriek. Boli diskutované výhody a nevýhody IC-plazmy pri stanovení prvkov.

Eliáš F e r i a n č i k , Luboslav B l a h u t , Ivan H r i c , Geologický prieskum n.p., Spišská Nová Ves: Súčasný stav v rozvoji techník pre prívod roztokov do plameňa a indukčne viazanej plazmy.

Podrobnejšie sú sledované rozprašovače pre prívod roztokov do ICP. Je uvedená charakteristika niektorých rozprašovačov v emisných spektrometroch s ICP. Pozornosť je zameraná na rozprašovače umožňujúce prívod roztokov s relatívne vysokým obsahom solí. /Až do koncentrácie 20% hmotn./.. Sú uvedené analytické charakteristiky rozprašovačov založených na Babingtonovom princípe v porovnaní s koncentrickými a uhlovými rozprašovačmi. Sú opísané aj niektoré iné princípy, ktoré sa dnes javia ako perspektívne pre prívod roztokov alebo pre priamy prívod pár pevných vzoriek do plazmy.

Ondrej F i l o , Ivan H o l l ä n d e r , Katedra chémie HF VŠT, Katedra matematiky SF VŠT, Košice: Adičné metódy v spektrografickej analýze.

Pri adičných metódach sa jedná o riešenie systému troch rovníc:

$$\Delta Y_X = A + B \log C_X$$

$$\Delta Y_1 = A + B \log /C_X + C_1/$$

$$\Delta Y_2 = A + B \log /C_X + C_2/$$

Po vyriešení výpočtu  $C_X$  z experimentálne stanovených údajov  $\Delta Y_X$ ,  $\Delta Y_1$  a  $\Delta Y_2$  ako aj známych koncentračných prídavkov  $C_1$  a  $C_2$  možno bežnými metódami vypočítať konštanty A a B. Tieto možno použiť na zostrojenie analytickej kalibračnej priamky.

Použitím viacerých prídavkov možno vzájomným kombinovaním dvojíc  $C_1$  a  $C_2$  získať viac výstupných hodnôt  $C_X$ , A a B. Napr. použitie šiestich prídavkov umožňuje 15 kombinácií  $C_X$ ,  $C_1$  a  $C_2$  a teda 15 výsledkov  $C_X$ , A a B. Výpočet priemerných hodnôt potom umožní získať presnejšie výsledky.

Natalie P l i e š o v s k á , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Spektrochemické štúdium matrixov na báze cementu.

Modelová vzorka obsahujúca 70% CaO, 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2% MgO bola pripravená zo spektrálne čistých chemikálií a na základe predošlých skúseností s podobnými spektrochemickými matrixami zmiešaná v pomere 1 diel vzorky s 2 dielmi príslušného uhlíkového prachu a 1 dielom spektrochemickej prísady. Kontrola reprodukovateľnosti opakovaných expozícií sa uskutočnila na 10 spektrách každej vzorky. Z nameraných hodnôt sčernení analytických spektrálnych čiar boli vypočítané priemerné hodnoty sčernení, im prislúchajúce štandardné odchýlky, ako aj relatívne štandardné odchýlky. Z analýzy dosiahnutých výsledkov vyplýva, že reprodukovateľnosť zlepšujú elektródy vyrobené z materiálu SW a ako spektrochemická prísada pre daný druh matrixu najvýhodnejším sa javí zmes 2 diely SU-601 s 1 dielom zmesi LiF+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Zofie R y b á r o v á , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Vplyv termochemických reakcií na vyparovací proces pri budení oblúkom.

Úlohou referátu bolo vysvetliť vplyv termochemických reakcií v kráteri na postup jednotlivých zložiek z tuhej fázy do plynnej. Proces vyparovania sa sledoval u desiatich zmesí dvoch oxidov vytvorených kombináciou oxidov Ca, Mg, Si, Fe a Al v mólovom pomere 1 : 1, ktoré boli zmiešané s uhlíkovým práškom v tom istom pomere, prostredníctvom vyparovacích kriviek  $I = f/t/$  a tiež normovaných vzťahových kriviek.

Termochemické reakcie medzi oxidmi navzájom ako aj oxidom a uhlíkom narušujú rovnomernosť vyparovania. Pravdepodobnosť priebehu týchto predpokladaných reakcií bola potvrdená termodynamickou analýzou. Za účelom ich verifikácie bola prevedená rtg. analýza zbytku náplne krátera po 30 sec. budení. Pre jednotlivé zmesi boli identifikované Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2 SiO<sub>2</sub>, MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . CaO. Prítomnosť karbidov sa nedokázala, čo možno vysvetliť nízkym obsahom uhlíkového prášku v zmesi. To však nevyklučuje ich vznik pri ďalšom budení, keď teplota elektródy sa zvýši a menia sa pomery medzi zložkami, ako to ukazuje priebeh vyparovacích kriviek.

Světa K r i š t o u f k o v á , Katedra půdoznalství, Vysoká škola zemědělská, Praha: Význam emisní spektrochemie pro analýzu půdních vzorků.

Z hlediska chorob a obtíží, které vyvolává deficit stopových prvků v půdě u rostlin, živočichů a člověka, věnuje se pozornost především stanovení B, Mn, Cu, Zn, Mo a Co, dále pak stanovení Li, Ba, Sr, Pb, V, As, Cr, Ni a W. Určuje se jednak celkový obsah těchto prvků v půdách, jednak obsah tzv. přístupných živin ve vyluzích z půd. Ve vyluzích se stopové prvky stanovují po předchozím zkoncentrování. Metody emisní spektrochemie pro analýzu půd jsou obdobné metodám rozborů ostatních nevodivých materiálů, půdu je však třeba před analýzou zbavit organických látek žiháním v elektrické peci při teplotě 400 - 450 °C.

V poslední době se s úspěchem používá laserové spektrální analýzy pro určení složení půdních konkrecí a pro rozbor půdních nábrusů.

Milan M á t l , GPO , Zlaté Hory : Zdroje kontaminace při mechanické úpravě geochemických vzorků.

Některé součásti zařízení, které používáme k úpravě vzorků pro geochemickou prospekci, znatelně kontaminují zpracovávané vzorky. V příspěvku jsou hodnoceny dvě cesty ke kvantitativnímu stanovení kontaminace:

- 1/ stanovení znečišťujících prvků ve vzorku před a po zpracování na daném zařízení
- 2/ stanovení chemického složení aktivních součástí zařízení a stanovení úbytku /vážením/.

Druhé alternativě dáváme přednost všude, kde je uplatnitelná, protože je s rostoucím počtem vzorků levnější a výsledky reprezentativnější. První alternativa může však být velmi užitečná pro porovnání různých zařízení.

Výsledky se týkají výhradně geochemicky zajímavých stopových prvků:

- 1/ Čelisti drtičů se otírají tím více, čím je drcení jemnější; ani vysoce legovaná ocel však nezpůsobí znatelnější znečištění /Cr- koncentrace  $10^0$  ppm/. Slinutý karbid znečišťuje wolframem /až  $10^1$  ppm/, částečně kobaltem / $10^0$  ppm/.
- 2/ Běžně používaná ocel. koule velkých kulových mlýnů nezpůsobují obecně znatelnější kontaminace /Mn a Cr kolem 10-20 ppm/; slinutý karbid znehodnocuje vzorek, pokud jde o stanovení W / $10^2$  ppm/ a Co / $10^1$  ppm/, případně i titanu a uhlíku / $10^1$  ppm/.
- 3/ Planetové mlýnky z oceli kontaminují vzorek Cr /kolem 100 ppm/, vyjimečně vadí Mn /10-20 ppm/; SK způsobuje znečištění W / $10^2$  ppm/, kobaltem / $10^1$  ppm/, příp. uhlíkem / $10^1$  ppm/.
- 4/ Materiál kotoučových mlýnků znečišťuje chromem /kolem 100-200 ppm/, při použití SK wolframem a kobaltem /méně než planetový mlýnek/.
- 5/ Při hrubém mletí /cca 1 mm/ znehodnocuje chromová ocel kladivových mlýnů stanovení Ni, někde snad i Cr /oba  $10^1$  ppm/; jemnější mletí má za následek zhoršení kontaminace až o řád /Mn -  $10^1$  ppm/.
- 6/ Ocelová síťovina způsobuje při dobrém předchozím zpracování /zbytek na síti do 5%/ nepatrnou kontaminaci Cr, Ni / $10^0$  ppm/ a Mo / $10^{-1}$ /; opakovaným dotíráním a proséváním může kontaminace ovlivnit výsledky stanovení /Mo/. Bronzová síťovina je při stanovení Cu a Sn nepoužitelná / $10^1$  a  $10^0$  u nedotíraného vzorku/.

Juliana R í š o v á , Katedra analytickej chémie CHIF SVŠT, Bratislava: Spektrografické stanovenie kovových nečistot v DITHANE MN-45 a NOVOZÍRE MN-80.

Práca sa zaoberá spektrochemickým štúdiom, identifikáciou a stanovením stopových nečistot v technických produktoch fungicídov založených na báze manganatozinočnatých komplexov kyseliny etylénbisditiokarbaminovej /EBDTC/ s obchodným názvom Dithane M-45 a Novozír MN-80.

Vypracovala sa spektrografická metóda na identifikáciu a stanovenie Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni.

Experimentálne podmienky: Spektrograf PGS-2, oblúk striedavého prúdu, 7 A, rozsah vlnových dĺžok 220-395 nm, elektródy SU 202 a SU 302, čas budenia - úplné odparenie vzorky /120 s/. Spektrochemická prímes /C:Ba/NO<sub>3</sub>/2/ v pomere 3 : 1 ; porovnávacie prvky Mn a In. Na stanovenie prvkov sa použila adičná metóda.

Vladimír S t r e š k o , Eduard P l š k o , Geologický ústav PFUK Bratislava: Sledovanie žiarenia zdrojov čiarových spektier.

V predkladanej práci boli sledované spektrá žiarenia výbojov s dutou katódou a bezelektródových výbojov niektorých ľahkoprchavých prvkov /Cd, Hg, Pb, Sb a Zn/. Na ich záznam bol použitý ako atomový absorpčný spektrometer Perkin Elmer model 380 tak i spektrograf PGS-2. Uvedeným spôsobom sa na spektrogramoch identifikovali jednotlivé spektrálne čiary, čím sa zistila prítomnosť znečišťujúcich prvkov v sledovaných zdrojoch a na základe dosiahnutých výsledkov sa zdôvodnili niektoré doteraz pozorované rušivé vplyvy. Okrem toho sa zistila možnosť širšieho využitia niektorých z uvedených zdrojov.

Mikuláš M a t h e r n y , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Problémy využívania teórie informácie na hodnotenie spektrochemických analytických postupov.

V súčasnej dobe je už teória informácií dosť podrobne rozpracovaná a je k dispozícii aj kompletný matematický aparát, ktorý dovoľuje nielen zadefinovať, ale aj vypočítať hodnoty "informačnej obsažnosti" a "informačnej rentability". Tieto dva pojmy sú pre hodnotenie procesu optimalizácie analytických postupov, ako aj pre porovnanie dvoch alebo viacerých rôznych analytických postupov zväčš vhodné.

Problémom je však definovanie radu parametrov vo vzťahoch, ktoré určujú uvedené dva pojmy. Toto definovanie musí vyhovovať súčasne podmienkam teórie informácií, ale musí rešpektovať i spektrochemické vyjadrovanie hodnotiacich kritérií. Komplikovaná je otázka problematiky výpočtu hodnôt informačnej rentability, lebo sa tu vzájomne prelínajú subjektívne prvky dané pohľadom pozorovateľa až po úplne objektívne parametre, dané platnými štátno-správnymi predpismi. Vyriešenie súboru týchto problémov je už veľmi žiaduce, lebo by to zvýšilo objektivitu posudzovania a porovnávaní rôznych analytických postupov.

Karol F l ó r i á n , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Problémy aplikácie výpočtovej techniky v emisnej spektrochémii.

Konzekventné využívanie výpočtovej techniky umožnilo v problematike kalibrácie fotografických emulzií porovnanie viacerých zaužívaných postupov, ako aj najviac používaných spôsobov transformácie sčernení. Zistilo sa, že pokiaľ sa správnosť týchto postupov hodnotí použitím jednotných a jednoznačne definovaných kritérií, niet medzi jednotlivými postupmi na rozdiel od niektorých tvrdení literatúry, podstatnejších rozdielov.

V oblasti určovania priebehu analytických kalibračných funkcií umožnila výpočtová technika jednak podrobné riešenie správnej korekcie na pozadí, ako aj korekcií na slepý pokus. Podrobné modelové štúdie poukázali aj na nutnosť jednoznačného definovania presnosti analytického postupu spôsobom zohľadňujúcim aj štatistický charakter kalibračných priamok, určených metódou najmenších štvorcov. Boli taktiež vypracované postupy umožňujúce definovať dôkazoschopnosť metód za použitia IUPAC-om definovaných jednoznačných kritérií pre hraničné veličiny.

Aplikácia výpočtovej techniky však viedla aj k nutnosti jednoznačného definovania parametrov slúžiacich k hodnoteniu výkonnosti analytických metód.



Natalie P l i e š o v s k á , Katedra chémie HF VŠT, Košice :  
Hlavné smery spektrochemického výskumu v PĽR.

Pracovisko Analytickej chémie Varšavskej univerzity, vedené Prof. A. Hulanickim DrSc., sa zaoberá problémami moderných elektrochemických metód a problémami AAS. Vo spektrochemickom pracovisku Výskumného ústavu jadrového výskumu sa zaoberajú stopovou analýzou uránových materiálov, analýzou vzácných zemín a pod. Pracovisko vlastní ICP a Grimmovu výboku vlastnej konštrukcie.

Mikuláš M a t h e r n y , Katedra chémie HF VŠT, Košice: Pedagogické a niektoré vedecko výskumné skúsenosti z prednáškového pobytu v NSR.

Pedagogická činnosť s vysokoškolským charakterom sa v poslednom desaťročí v NSR značne pozmenila a odklonila od zvyklostí, ktoré sú aj u nás ale aj v ostatných európskych štátoch ešte považované za určujúce. V prvom rade sa prakticky úplne zrušil rozdiel medzi univerzitami, technickými univerzitami a vysokými školami technickými. Fakulty majú výhradne pedagogický charakter a starajú sa o organizáciu pedagogického procesu, kým vedecko výskumná činnosť jej riadenie a kontrola je zverená sekciám akademických senátov. Ďalšou novinkou je pokusné zavádzanie spojenia vysokoškolského štúdia s nadstavbovým strednoškolským, resp. strednotechnickým vzdelaním, hlavne v technických a chemických disciplínach.

Pre vysokoškolské štúdium všetkých smerov je typické zakončovanie štúdia nielen dosiahnutím základnej hodnoty /napr. dipl.Ing./, ale aj druhej vyššej hodnoty /napr. Dr.-Ing./. Získanie tejto hodnoty v závislosti na zvyklostiach jednotlivých vysokoškolských ustanovizní je dosť rozdielne: spoločným znakom je, že je nutné vypracovať doktorskú prácu.

Vedecko výskumnú činnosť v technických, prirodovedeckých a aj lekárskejších disciplínach je len úplne z nepatrnej časti financované z rozpočtových zdrojov vysokoškolských ustanovizní. Podstatnú časť finančných zdrojov, z ktorých možno financovať nielen výdavky materiálového a investičného charakteru, ale i mzdové fondy, si zadávajú vedúci vedeckí pracovníci smluvne buď s priemyslom, priemyslovými výskumnými ústavmi, alebo zo štátnych rozpočtových zdrojov cestou Nemeckej výskumnej základiny.

Helena P r o k o p o v á , Geoindustria n.p., Černošice: Toleranční meze pro hrubou kvantitativní OES abalýzu.

souhrn nedodán.

Marta D i v é k y o v á , Výskumný a vývojový ústav sklársky, Trenčín: Vplyv prípravy vzorky na stanovenie jednotlivých prvkov s ICP.

souhrn nedodán.

13. pracovná schůze se konala dne 3. června 1981 na Kladně. Schůzi připravila a řídila Dr. Jana Kubová.

Byly předneseny přednášky:

Ján M e d v e ě , Eduard P l š k o , Geologický ústav SAV, Geologický ústav PFUK, Bratislava: Výsledky dlhodobého sledovania spoľahlivosti spektrochemických analýz štandardných referenčných materiálov.

V predloženej práci sú uvedené výsledky dlhodobého sledovania spoľahlivosti spektrochemického stanovenia stopových prvkov v SRM U.S. Geological Survey, Zentrales Geologisches Institut, Centre de Recherches Petrographiques et Geochemiques, Association Nationale de la Recherche Technique, Inst. geolog. rud. mestoroždennij, petrogr. mineralogr. i geoch. a Geological Survey of Japan. Stanovenia jednotlivých stopových prvkov v sledovaných SRM boli vykonané počas rutinných analýz geologických materiálov v časovom období od r. 1970 do r. 1981 za použitia rôznych syntetických kalibračných štandardov a spektrochemických prísad s porovnávacími prvkami. Získané analytické údaje boli, štatisticky spracované a porovnané s doporučenými hodnotami. Na základe predloženého štúdia zistila sa vysoká časová stabilita výsledkov dosiahnutých na našom pracovisku a to i napriek tomu, že tieto boli získané zhruba v 10 r. období za použitia viacerých syntetických štandardov a spektrochemických prísad s porovnávacími prvkami.

Jana K u b o v á , Eduard P l š k o , Geologický ústav PFUK, Bratislava: Problematika presnosti merania a udávanie vlnových dĺžok spektrálnych čiar.

V práci sa uviedol prehľad prameňov udávajúcich vlnové dĺžky spektrálnych čiar, ako aj spôsob ich získania, Poukázalo sa na možné chyby, ktorými môžu byť údaje o vlnových dĺžkach spektrálnych čiar zaťažené. Na konkrétnom prípade spektrálnej čiar bizmutu, ktorá sa v dostupných tabulkách spektrálnych čiar udáva ako jedna čiara, ale v skutočnosti sa jedná o dublet, sme demonštrovali postup na presné stanovenie hodnoty vlnových dĺžok. Na základe štatistickej analýzy vychádzajúcej z princípu nepriameho merania sme ohodnotili chybu dosiahnutého výsledku. Zložky merania dubletu majú vlnové dĺžky 306,7663 nm a 306,7748 nm, pričom chyba merania je 0,0003 nm. Za bežných podmienok nie je nutné vlnové dĺžky udávať na viac ako na 3 desatinné miesta nm.

Eduard P l š k o , Geologický ústav PFUK, Bratislava: Možnosť šetrenia spektrálne čistých chemikálií pri príprave kalibračných štandardov.

Kalibračné štandardy potrebné pre kvantitatívnu spektrochemickú analýzu sa v bežnej praxi vyhotovujú primiešavaním odstupňovaných obsahov vhodných zlúčenín analyzovaných prvkov ku príslušnej báze vyhotovenej zo spektrálne čistých chemikálií. V kalibračných štandardoch obsahujúcich najvyššie koncentrácie analyzovaných prvkov je potom už značne znížený obsah bázy. V prípade, že sa ako porovnávací prvok používa niektorý prvok bázy, dostávame výsledky zaťažené systematickou chybou. Ďalšie chyby môžu vyplývať i zo zmenených spektrochemických vlastností takýchto kalibračných štandardov. Uvedené nedostatky možno odstrániť primiešavaním analyzovaných

prvků do uhlíkového prášku a takto vytvoření obecnější využitelné "uhlíkovou analytickou banku" miešat s bází. Postup umožňuje větší přizpůsobitelnost složení báze obsahu hlavních složek vzorky, přičemž navíc šetří deficitně dovážené spektrálně čisté chemikálie.

Alena Špačková, Ústřední ústav geologický, Praha:  
Problémy standardů a standardních materiálů a tolerance spektrálních analýz stopových prvků.

V přednášce byly zhodnoceny a shrnuty výsledky stanovení stopových prvků v resortních standardních normách Českého geologického úřadu a prodiskutovány rozdíly mezi různými typy spektrálních stanovení v laboratorních resortu. Byly také vyhodnoceny rozdíly mezi dvěma paralelními výsledky stanovení pěti stopových prvků /Cu, Pb, Zn, Su a W/ a porovnány s navrženými tolerancemi. Resortní geologické standardy nerostných materiálů budou po doplnění a ověření všech dat sloužit jako referenční materiály pro všechny zainteresované laboratoře.

## SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

19. pracovní schůze se konala dne 6. května 1981 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze.

Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová, CSC

Byla přednesena přednáška:

J. Gardavský, Fyzikální ústav Karlovy Univerzity, Praha,  
A. Werner, H.D. Hochheimer, Max-Planck-Institut für  
Festkörperforschung, Stuttgart : Spektroskopie iontů  $\text{Co}^{2+}$  v CdTe při vysokém hydrostatickém tlaku.

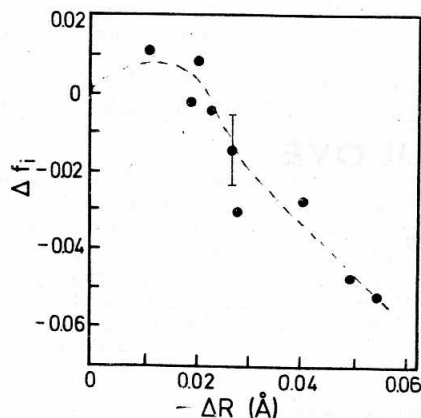
Optická absorpční spektra  $\text{CdTe}:\text{Co}^{2+}$  byla měřena v rozsahu tlaků 0 - 3 GPa a ve spektrálním oboru 0.25 - 1.35 eV. Energie elektronových přechodů  $A_2/F/ \rightarrow T_2/F/$  a  $A_2/F/ \rightarrow T_1/F/$  s rostoucím tlakem nelineárně monotónně roste, energie  $A_2/F/ \rightarrow T_1/P/$  nelineárně monotónně klesá. Tlakem indukovaná změna parametru krystalového pole  $\Delta Dq$  je vyjádřena pomocí tlakem indukovaných změn meziiontové vzdálenosti  $\Delta R$  a Phillipsovy ionicity  $\Delta f_i$ ,

$$Dq/R, f_i/ = \frac{\partial}{\partial R} Dq/R, f_i/ \Delta R + \frac{\partial}{\partial f_i} Dq/R, f_i/ \Delta f_i .$$

První člen přispívá v elektrostatické aproximaci  $/Dq \sim R^{-5}/$  hodnotou  $57 \pm 3\%$  k pozorované změně  $\Delta Dq$ . V rámci Hannelova empirického pravidla pro  $Dq$ ,

$$Dq/R, f_i/ = Dq/R, 0/ - f_i [Dq/R, 0/ - Dq/R, 1/] ,$$

je vyhodnocena změna Phillipsovy ionicity  $\Delta f_i/R/$ , viz obr. Výsledky na obr. dobře korelují se změnou Phillipsovy ionicity řádově odhadnutou z posuvu absorpční hrany s hydrostatickým tlakem v měřeních Edwardse a Drickamera. Získané výsledky ukazují na novou principiální možnost určit změnu Phillipsovy ionicity v polovodičích vystavených hydrostatickému tlaku měřením změny parametru krystalového pole  $Dq$  příměsových iontů.



Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

9. NMR seminář se konal ve dnech 13.-15. května 1981 ve Valticích. Seminář připravil a řídil: Dr. Miroslav Holík, CSc.

Byly předneseny přednášky:

Zbyněk K s a n d r , VŠCHT Praha: Posuvová, relaxační a chemická činidla v NMR spektroskopii.

Metoda paramagnetických činidel byla rozpracována teoreticky, metodicky i aplikačně a vžila se pod pojmem posuvových činidel. Činidlem je komplex organického ligandu s centrálně vázaným paramagnetickým iontem /lanthanoidem/, který s měřenou látkou /substrátem/ vytvoří nový komplex /t.zv. adukt/. Změny v NMR spektru jsou vyvolány interakcí nepárových elektronů paramagnetického iontu s jadernými spiny atomů molekuly, která selektivně ovlivní jak chemické posuny, tak spin-mřížkové a spin-spinové relaxace jader. Oba vlivy se uplatňují paralelně, který z nich převládá závisí na charakteru paramagnetického iontu činidla. Proto brzy se rozlišila metoda posuvových a relaxačních činidel. U posuvových činidel převládá ovlivnění chemických posunů, u relaxačních naopak ovlivnění relaxačních dějů jader měřené látky, které se projeví rozšířením rezonančních signálů.

Milan H á j e k , Vladimír S k l e n á ř , Laboratoř syntetických paliv, VŠCHT Praha, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Použití lanthanoidových posuvových činidel při přiřazování signálů v  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopii.

Použití lanthanoidových posuvových činidel je v současné době běžnou metodou pro přiřazování signálů v  $^1\text{H}$  NMR spektrech. Další oblastí, kde mohou posuvová činidla výrazně pomoci při přiřazování signálů příslušným atomům je  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopie.

Příkladem možností posuvových činidel v této oblasti je i jejich využití při analýze 4-diamantankarboxylové kyseliny, 1-diamantankarboxylové kyseliny a 3-diamantankarboxylové kyseliny. Byly změřeny limitní indukované posuny jednotlivých atomů uhlíku v uvedených molekulách a optimalizačním výpočtem bylo získáno nejpravděpodobnější přiřazení. Takto získané přiřazení bylo porovnáno s přiřazením získaným na základě aditivního pravidla. Použití posuvového činidla ukazuje na lepší možnosti přiřazení než výsledky s použitím aditivního pravidla.

Jiří K a r h a n , Petr T r š k a , P. P e c h , VŠCHT, Praha: Použití anorganických solí lanthanoidů jako posuvových činidel v  $^1\text{H}$  NMR spektroskopii.

Přednáška se zabývala studiem množství nitrátů Eu a Pr jako posuvových činidel v polárních rozpouštědlech, z nichž byl zvolen  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Jako modelové substráty byly vybrány N-methyl-2-pyrrolidon, N-methylkapolaktam a N,N'-diethylamidy fluorovaných nenasycených kyselin. Experimenty potvrdily, že se nitráty Eu a Pr chovají v  $\text{CD}_3\text{OD}$  jako posuvová činidla, ale jejich použití je omezeno strukturou studovaných substrátů a vlastnostmi samotných nitrátů.

Pavol N o v o m e s k ý , Pavol B a l g a v ý , J. M a j e r , Katedra analytickej chémie, Farmaceutická fakulta UK, Bratislava: Chemické posuny komplexov aminopolykarboxylových kyselin.

Hodnoty chemických posunů nelabilních protonů komplexů kyselin 1,3-propándiamín-N,N,N',N'-tetraoctovej /PDTA/ a 2-hydroxy-1,3-propándiamín-N,N,N',N'-tetraoctovej /HPDTA/ s diamagnetickými ionty Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, La, Y, Lu boli určené pre roztoky  $\text{D}_2\text{O}$ . Chemické posuny komplexů korelují s hodnotou Z/r kovového ionu /Z je náboj, r polomer ionu/. Lineární závislost  $\delta$  na Z/r ukazuje, že chemický posun určuje hlavně indukčný efekt kovového ionu. Odchylky ze závislosti, které jsme pozorovali při komplexech Ba a La s HPDTA, vyplývají z odlišného způsobu koordinace aminokyseliny v těchto komplexech.

Vladimír S k l e n á ř , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno, Jaroslav K y p r , Michaela V o r l í č k o v á , Biofyzikální ústav ČSAV, Brno: Studium konformační flexibility poly /dA-dT/ pomocí  $^{31}\text{P}$  NMR.

Pomocí  $^{31}\text{P}$  NMR byla studována konformační flexibilita syntetického polynukleotidu poly/dA-dT/. Tento selfkomplementární polynukleotid mění v závislosti na koncentraci  $\text{CsF}$  svou konformaci, což se projevuje změnou chiroptických vlastností a  $^1\text{H}$  a  $^{31}\text{P}$  chemických posunů. Na rozdíl od poly /dG-dC/ tvoří fosforové spektrum poly/dA-dT/ dva rozlišené signály již v nízké iontové síle, což svědčí o poly/dinukleotidovém/ uspořádání dvojité šroubovice této makromolekuly. S rostoucí koncentrací  $\text{CsF}$  dochází k rozdílným posunům obou pozorovaných signálů. Vzhledem k tomu, že  $^{31}\text{P}$  chemické posuny jsou citlivým indikátorem konformace fosfodiesterické vazby, svědčí

tyto změny o rozdílných změnách v konformaci cukrfofosfátové páteře v sekvencích ApT a TpA. Na rozdíl od poly/dG-dC/, která s rostoucí iontovou silou mění svou konformaci kooperativně, ukazují získané výsledky, že poly/dA-dT/ může spojitě nabývat velkého množství konformací s různě výrazným poly/di-nukleotidovým/ uspořádáním. Tato extrémní konformační flexibilita se však uplatňuje pouze ve specifických vnějších podmínkách. Významná je tato skutečnost zejména proto, že střídavé úseky A-T se vyskytují v oblastech DNA s kontrolní funkcí.

Pavol B a l g a v ý , Farmaceutická fakulta UK, Bratislava:  
<sup>31</sup>P NMR tekutokrystalické sýstavy fosfolipid-alkylamoniová sol-H<sub>2</sub>O.

souhrn nedodán.

Miroslav H o l í k , B. M a t ě j k o v á , VÚČH, LACHEMA, Brno:  
Korelace <sup>1</sup>H chemických posunů aramátů s aditivními inkrementy.

Při interpretaci vodíkových NMR spekter substituovaných benzenů se běžně používá vztah aditivity. Jestliže je jeden ze substituentů libovolná jednoduchá skupina se známou hodnotou inkrementu  $a_1$  a druhým substituentem je složitá skupina, která je v konjugaci s benzenovým kruhem, bylo pozorováno, že chemické posuny protonů v orto a meta polohách vzhledem k jednoduchému substituentu jsou lépe popsány neaditivními vztahem.

Vztah neaditivity byl dosud použit pro vodíková spektra p-substituovaných derivátů, zkoušeli jsme rozšířit jeho použití pro m-disubstituované a trisubstituované benzeny. Bylo zjištěno, že zmíněný postup vynášení grafické závislosti chem. posunu na hodnotách inkrementů  $a_1$  je použitelné i v těchto případech.

V případě nesymetrické substituce benzenového kruhu vypadávají některé hodnoty pro nesymetrické substituenty z korelace. Jedním z možných vysvětlení tohoto jevu je to, že nesymetrická skupina zaujímá různé konformace, které mají různé procentické zastoupení. Na přesném vysvětlení tohoto jevu se ještě pracuje.

Dobroslav Š n o b l , Antonín L y č k a , Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice: Vliv rozpouštědel na <sup>13</sup>C-substituční chemické posuny /SCP/ aromatické sulfonové skupiny v roztocích jejich solí.

Ve vodných roztocích jsou soli aromatických sulfonových kyselin stoprocentně dissociované. SCP skupiny -SO<sub>3</sub> prakticky nezávisí ani na druhu kationtu, ani na koncentraci roztoku /soli Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>/. Tvorba iontových párů /-SO<sub>3</sub> a M<sup>+</sup>/ v roztocích v aprotických rozpouštědlech /DMSO/ způsobuje, že SCP sulfonové skupiny je odlišný od vodných roztoků a závisí na druhu kationtu.

Tvorba iontových párů ovlivňuje i relaxační dobu kationtu. Signály <sup>23</sup>Na mají na záznamu v dimetylsulfoxidovém roztoku benzensulfonanu sodného šířku v poloviční intenzitě 82,4 Hz, zatím co na záznamu roztoku téže soli v D<sub>2</sub>O jen 7,5 Hz.

Antonín L y č k a , Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice: Uhlík - 13 a dusík - 15 NMR spektra cis a trans azobenzenů a 4 - substituovaných resp. 4,4' - disubstituovaných trans azobenzenů.

Byla měřena <sup>13</sup>C a <sup>15</sup>N-NMR spektra cis a trans azobenzenů, 4-substituovaných trans azobenzenů /N/CH<sub>3</sub>/<sub>2</sub>; NH<sub>2</sub>; OH; OCH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>; Br; NO<sub>2</sub>/ a 4,4' - disubstituovaných trans azobenzenů /OH, NO<sub>2</sub>; NH<sub>2</sub>, OH; N/CH<sub>3</sub>/<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>;

N/CH<sub>3</sub>/<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>/. Cis azobenzen ve srovnání s trans derivátem vykazuje posun k nižšímu poli pro C/1/ a dusík a k vyššímu poli pro C/2/ a C/4/. Bylo zjištěno, že jednotlivé interakční konstanty  $\nu_{\text{H}}/^{15}\text{N}^{13}\text{C}$ / pro 4 - substituované resp. 4,4' - disubstituované trans azobenzeny mají charakteristické hodnoty a lze jich využít k přiřazení uhlíkových signálů. U 4 - substituovaných trans azobenzenů byly stanoveny <sup>15</sup>N substituční chemické posuny pro dusíky azovazby a prokázána aditivita těchto substitučních chemických posunů v 4,4' - disubstituovaných trans azobenzenech.

Miroslav H o l í k , VÚČH Lachema, Brno: Analýza tvaru čáry v dynamické NMR spektroskopii.

Tvar NMR signálu závisí na časově proměnných inter a intramolekulárních procesech. Jestliže jádro atomu mění své okolí tak, že doba pobytu molekuly v jednom stavu /např. konformaci/ leží v rozmezí 10<sup>-5</sup> až 10 sec., dojde k rozšíření NMR signálu o příspěvek  $b_A$  způsobený tímto procesem. Četnost přechodů molekuly mezi jednotlivými stavy lze pak vypočítat ze vztahu  $k = \mathcal{K} \cdot b_A$ . Energetickou bariéru, kterou musí molekula překonávat při přechodu z jednoho stavu do druhého dostaneme z upravené Eyringovy rovnice:  $\Delta G^\ddagger = 8.314 T / 23.76 + \ln T - \ln k /$

kde T je absolutní teplota, při níž bylo spektrum měřeno. Energetické bariéry sledovatelné pomocí NMR leží v rozmezí 20 - 100 kJ.M<sup>-1</sup>. Četnost přechodů molekuly mezi jednotlivými stavy, t.zv. rychlostní konstanta, potřebná pro výpočet energetické bariéry, se obecně získává kompletní analýzou tvaru čáry pomocí počítačů.

Pro výpočet teoretického spektra se použije vhodný model - obecná rovnice tvaru čáry má tvar:

$$I_p = W \text{Re} / 2 \mathcal{K} i N + \mathcal{K} D - A /^{-1} U$$

kde I je intenzita pořadnice signálu pro souřadnici  $\mathbf{y}$ , W je populační vektor, N je frekvenční matice, D je relaxační matice, A je stochastická výměnná matice a U je jednotkový vektor.

Orientační výpočet rychlostní konstanty se často provádí i za použití aproximativních výpočtů, přičemž se nezpracovává celá NMR linie, ale jen jeden nebo několik bodů.

Při vyhodnocování dynamických NMR spekter je třeba mít stále na paměti, že získané hodnoty mohou být zatíženy značnými chybami jak z experimentálních podmínek /nehomogenita, nestabilita, nasycení/, tak i ze zpracování dat /nehodná aproximace, kovariance vlastní šířky čáry a rychlostní konstanty a pod./.

Petr T r š k a , VŠCHT Praha: Malý počítač v NMR laboratoři.

Čím dále tím častěji se v NMR laboratořích v ČSSR setkáváme s malým počítačem, buď určeným jen pro pomocné výpočty nebo využitím jako řídicí počítač a prostředek pro zpracování dat u FT systémů. Řada dalších pracovníků pak má možnost přístupu k takovému počítači na jiném pracovišti a ve většině případů není tento přístup vázán na komplikovaný řád některých velkých výpočetních center. Tyto skutečnosti, spolu s rostoucí nutností matematického zpracování výsledků některých NMR experimentů vedou k zvyšování zájmu o praktické aplikace malého počítače v NMR problematice. Účelem této přednášky bylo určité shrnutí zkušeností s provozem takového počítače na VŠCHT v Praze, především s ohledem na odlišnosti od "zakáznického" způsobu práce na velkém systému. V přednášce byly stručně uvedeny některé specifické problémy provozu počítače v laboratoři a poukázáno na základní

výhody a nevýhody proti práci s velkým výpočetním systémem.

Druhá část přednášky byla věnována knihovně pomocných NMR programů. V ČSSR existuje řada programů, určených pro simulaci nebo pro vyhodnocení NMR experimentů. Přednáška se zabývala principem a určením některých takových programů, které byly na VŠCHT v Praze sestaveny pro počítače řady ADT nebo na ně převedeny. V této souvislosti byla diskutována /a účastníky schůze doporučena/ možnost organizace výměny a centrální evidence NMR programů v Československu.

Josef H a l á m e k , ÚPT ČSAV, Brno: Simulace tvaru čáry v dvouspinovém systému.

Pro vyhnocení dvouspinového systému byl sestaven program umožňující simulovat tvar čáry podle rovnice Gutowsky, Holm. Program využívá grafický systém FT spektrometru k.p. Tesla Brno, vybavený počítačem ADT4500 nebo HP2100. Na obrazovce osciloskopu se současně pozoruje naměřené a simulované spektrum. Program dále umožňuje lineární korekci nulové linie naměřeného spektra. Tuto korekci lze provádět při porovnání s simulovaným spektrem. Je také možné provádět dodatečnou fázovou korekci. Výsledkem simulace jsou parametry dvouspinového systému a zápis na zapisovači, dokumentující dokonalost shody naměřeného a simulovaného spektra.

Milena T u r e č k o v á , Tesla Brno, Miroslav H o l í k , VÚCH Lachema, Brno: Studium rotační bariery v 2,6 - difluorbenzamidách pomocí  $^{19}\text{F}$  NMR.

Bariéra rotace kolem jednoduché  $\text{C}/\text{sp}^2/ - \text{C}/\text{aryl}/$  vazby byla zkoumána pro neplanární N,N - dimethyl, N,N - tetramethyl a N,N - diisopropyl deriváty 2,6 - difluorbenzamidů a 2,6 - fluorchlor-N,N-dimethylbenzamidů.

Při symetrické substituci v o-polohách benzamidů a úhlu pootočení přibližně  $90^\circ$  jsou atomy /skupiny/ v o- a m- pozicích enantiotopní. Jejich signály nelze ve spektru NMR rozlišit a tudíž ani využít pro získání kinetických dat.

Při přidání opticky aktivního posuvového činidla v našem případě  $+/ \text{Eu}/\text{hfb}/_3$  se vytvoří diastereomerní adukty benzamidů -  $+/ \text{LSR}$ , jejichž signály  $^{19}\text{F}$  je možné ve spektru rozlišit na základě různého chemického posunu  $\Delta \nu$  /Hz/. Se zvyšováním teploty dochází ke zvýšení rychlosti rotace /racemise/, k postupnému zmenšování rozdílu  $\Delta \nu$ , rozšiřování signálů až při teplotě koalescence k jejich splynutí. Vyhodnocením tohoto jevu lze pak získat kinetické veličiny.

Zdeněk F r i e d l a , Igor G o l j e r b , Jaroslav K o v á č a , <sup>a</sup>Katedra organické chemie, CHTF SVŠT, Bratislava, <sup>b</sup>Centrální laboratoř NMR, Bratislava:  $^1\text{H}$ -NMR studium N,N-dimethylamidů furanové řady.

Metodu dynamické  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopie byly získány hodnoty rotačních bariér  $\Delta G^\ddagger$  N,N-dimethylamidů 5-substituovaných /  $\text{X} = \text{H}, \text{NO}_2$  / furankarboxylových, furylakrylových, 4-substituovaných benzoových a skořicových kyselin. Ve stejném rozpouštědle  $/\text{CHCl}_3/$  byly naměřeny vlnočty valenčních vibrací  $\nu/\text{C}=\text{O}/$  a  $^{13}\text{C}$ -NMR chemické posuny karbonylového uhlíku. Konečně v MeOH roztoku byly určeny hodnoty nejdéletrvalějšího pásu  $\lambda_{\text{max}}$  v UV oblasti.

Získaná experimentální data byla konfrontována s hodnotami celkových energií, orbitalových a vazebných překryvových populací a nábojů, kte-

ré byly získány kvantověchemickým výpočtem semi-empirickou MO-LCAO metodou EHT. Dosažené výsledky dovolují kvalitativně posoudit elektronovou strukturu amidické skupiny v závislosti jak na druhu arylového substituentu, tak i na  $\tau$  a  $\sigma$ -elektronakceptorním vlivu  $\text{NO}_2$  skupiny.

Tibor L i p t a j , R. P a l o v č í k , CHTF SVŠT, Bratislava: Využitie počítača pri analýze tvaru čiar NMR spektier /Rozklad spektra na jeho zložky/.

Pri kvantitatívnej analýze pomocou NMR sa využíva predpoklad, že spektrum zmesi je superpozíciou spektier zložiek. Ak sa spektrá zložiek vzájomne silne prekrývajú, nie je možné pri kvantitatívnej analýze využiť integrálny záznam spektra, ale je potrebné urobiť rozklad spektra na jeho zložky.

Väčšina dostupných programov vyžaduje znalosť tvaru čiar /spektra/ zložiek v analytickej forme /Lorentzovská, Gaussovská čiara/. My sme zostavili program, ktorý vyžaduje tvar čiary v tabuľkovej forme. Oproti štandardným programom má tento program výhodu v tom, že možno použiť experimentálny tvar čiary, resp. spektra zložky. Ďalšou výhodou je, že sa urýchlí proces iterácie. Ak existuje možnosť prepojenia medzi počítačom a spektrometrom, dá sa program s výhodou použiť pri opakovaných stanoveniach na automatizáciu analýzy.

Václav H a b e r , Katedra anorganické chemie PřF UK, Praha : Tvar spekter  $^1\text{H}$ -NMR a paramagnetických polykrystalických hydrátů.

Pro objasnění vlivu paramagnetických iontů na tvar spekter, byla vypočtena spektra pro modelové hydráty, v nichž byla uvažována interakce protonů molekuly vody s jedním nebo dvěma paramagnetickými ionty, na něž je molekula vody koordinována. Z těchto spekter je patrné, že paramagnetické ionty působí rozšíření a deformaci spekter, přičemž velikost obou efektů roste s časovým průměrem magnetických momentů paramagnetických iontů a charakter deformace závisí na způsobu koordinace molekuly vody.

Dále bylo vypočteno spektrum polykrystalického  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , jehož struktura je známa až na polohy protonů, přičemž bylo uvažováno 500 nejbližších iontů  $\text{Ni}^{2+}$ .

Jan S c h r a m l , Ústav teoretických základů chemické techniky ČSAV, Praha: Nové pulsní metody v NMR spektroskopii.

Nové pulsní sekvence se jednak snaží o pulsní provedení známých postupů z CW spektroskopie /násobné rezonance/ a jednak o překonání některých nedostatků nebo omezení pulsního způsobu měření /dynamický rozsah spektrometru, neselektivní excitace/. Principiálně nové jsou metody, které se snaží přenosem polarizace zvýšit poměr S/N a separovat z bohatství NMR informace jen požadovaný typ informace. K těmto dvěma směrům patří metody INEPT a INADEQUANTE, které, ačkoliv každá slouží jinému účelu, jsou si velmi podobné. Základem obou je sekvence spinového echa.

Metody INEPT a INADEQUANTE volí dobu tau =  $1/(4J)$ , kde J je hodnota spin-spinové interakční konstanty /heteronukleární pro INEPT, homonukleární pro INADEQUANTE/. Po této době jsou složky magnetizace, odpovídající např. doubletu o interakční konstantě J, na sebe kolmé.

Metoda INEPT ozařuje sekvencí spinového echa protony. Druhý, refookusující puls, otáčí obě na sebe kolmé složky magnetizace okolo osy  $X'$ . Bezprostředně po tomto otočení však následuje  $180^\circ$  puls ozařující zkoumané jádro  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  nebo jiné/. Tímto pulsem se z rychlejší magnetizace

stává pomalejší a naopak. V době  $2\pi/\omega$  nejsou proto obě složky magnetizace protonů refokusovány, ale míří opačnými směry osy  $X'$ . Další protonový puls  $90_y$  obrací populaci odpovídající jednomu přechodu protonů. Vzhledem k tomu, že příslušné energetické hladiny jsou společné i pro druhé jádro, dojde k značnému přenosu polarizace a linie druhého jádra jsou nekolineárně intenzivnější. Přitom vzhled spekter INEPT je velmi charakteristický, spektra lze měřit i s decouplingem protonů.

Metoda INADEQUATE je metoda homonukleární, všechny pulsy ozařují jen "jiná" jádra. Refokusující puls míří směrem osy  $Y'$ . Puls v okamžiku  $2\pi/\omega$  vytváří dvoukvantovou koherenci, která má jinou závislost na fázi vysílače. Proto vhodnou alternací fáze měřícího pulsu dosáhneme potlačení signálu od molekul obsahujících pouze jeden atom aktivního izotopu a akumulujeme signály od molekul se dvěma aktivními izotopy. Můžeme tak měřit  $^{13}\text{C}$  interakční konstanty v přirozeném výskytu. Tato měření dovolí určení vztahů mezi jednotlivými atomy uhlíkového skeletu i ve složitých molekulách.

R. Palovčík, Tibor Liptaj, CHTF SVŠT, Bratislava: Využitie pulznej sekvencie INEPT pri priradovaní čiar v  $^{13}\text{C}$  NMR spektrách.

Vhodnou volbou parametrov pulznej sekvencie INEPT môžeme signály primárnych, sekundárnych a terciárnych uhlíkov selektívne potlačiť, resp. fázove invertovať. Ak zvolíme parameter  $\Delta = 1/4 \text{ J}^{-1}$  v nameranom spektre budú všetky druhy uhlíkov mať rovnakú fázu.  $1/4$  je hodnota jednoväzbovej interakčnej konštanty C-H/. Pre  $\Delta = 1/2 \text{ J}^{-1}$  nameráme len čiary prislúchajúce terciárnym uhlíkom, pričom intenzity čiar ostatných uhlíkov sa blížia k nule. Konečne pre  $\Delta = 3/4 \text{ J}^{-1}$  dostaneme spektrum, kde signály primárnych a terciárnych uhlíkov sú kladné. Zatiaľ čo signály sekundárnych uhlíkov sú záporné. Ak sa pri meraní používa aj fázová alternácia na protonoch, sú signály kvartérnych uhlíkov vždy úplne potlačené. Skombinovaním výsledkov z jednotlivých meraní môžeme jednoznačne priradiť signály aj u veľmi komplexných látok, resp. zmesí.

Vladimír Mlynárik, Československý metrologický ústav, Bratislava: Meranie relaxačných časov  $T_{1\rho}$  a ich využitie.

Na rozdiel od spin-mriežkových relaxačných časov, ktoré sú vhodné na štúdium rýchlych molekulových pohybov, relaxačné časy  $T_{1\rho}$  poskytujú informácie o nízkofrekvenčných zložkách pohybov molekúl vo vzorke. Meranie týchto relaxačných časov je pomerne jednoduché a pri vhodne zvolených podmienkach experimentu presnejšie ako meranie  $T_2$ . Pomocou  $T_{1\rho}$  meraní je možné získať informácie o pohyboch v roztokoch makromolekúl, napríklad rotačné korelačné časy v roztokoch bielkovín. Na základe teplotných závislostí  $T_1$  a  $T_{1\rho}$  v tuhých látkach sa počítajú aktivačné energie pre pohyby celých molekúl alebo ich segmentov.

V pohyblivých kvapalinách tiež existujú mechanizmy, ktoré majú vplyv na  $T_{1\rho}$ . Prvým je interakcia sledovaného jadra s iným jadrom, ktoré rýchlo relaxuje, pričom z hodnôt  $T_{1\rho}$  sa dá zistiť veľkosť interakčnej konštanty a relaxačný čas  $T_1$  rýchlo relaxujúceho jadra. Druhým mechanizmom posobiacim na  $T_{1\rho}$  je chemická výmena meraného jadra. Z hodnôt  $T_{1\rho}$  sa zisťuje rýchlosť výmeny a ďalšie kinetické parametre i pre pomerne rýchle reakcie. Rad experimentálnych výsledkov potvrdzuje, že parametre získané touto metódou sú vo veľmi dobrej zhode s hodnotami získanými inými metódami.

J. Spěváček, Bohdan Schneider, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha: Studium dynamiky a struktury polymerních agregátů pomocí NMR spekter.

Tvorba polymerních agregátů v roztoku vede ke změně pohyblivosti polymerních segmentů, jež se projeví v NMR spektrech. Protože relaxační NMR parametry včetně šířek pásů jsou citlivé hlavně na lokální interakce jader, NMR spektroskopie umožňuje rozlišit monomerní jednotky, které jsou v agregátech a monomerní jednotky, které jsou agregací nedotčeny a chovají se jako relativně volné. Obecné postupy vhodné ke studiu polymerních agregátů v roztoku jsou v přednášce demonstrovány na příkladech stereoregulárních PMMA včetně tzv. stereokomplexu. Na základě výsledků různých NMR metod  $^1\text{H}$  NMR spektra vysokého rozlišení, širokopásmová spektra, pulsní měření relaxačních dob, početní analýza tvarů pásů/ včetně některých metod NMR spektroskopie vysokého rozlišení v pevném stavu  $^1\text{H}$  NMR spektra měřená za rotace vzorku pod tzv. magickým úhlem,  $^{13}\text{C}$  NMR spektra měřená se silným protonovým decouplingem/ je diskutována dynamika a struktura agregátů syndiotaktického PMMA a stereokomplexu PMMA v roztoku.

J. Pavlovský, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno: Studium magnetických slitin železa na jednoduchém CW NMR spektrometru.

Souhrn nedodán.

V. Zeman, Tesla, Brno: Měření magnetické susceptibility pomocí NMR.

Měřicí postup lze realizovat na příklad tak, že do kyvety průměru 10mm /dále nazývané vnější kyvetou/, v níž je referenční látka s jednoduchou čarou NMR /např. voda, benzen nebo aceton/ se vloží souose vnitřní kyveta o průměru 5mm s měřeným vzorkem. Rezonanční čára referenční látky změřená bez rotace má dva vrcholy, jejichž vzdálenost vyjádřená v kmitočtu je:

$$\Delta f = f_0 \left( \frac{d_2}{d_3} \right)^2 / H_3 - H'_x /$$

kde  $f_0$  je pracovní kmitočet spektrometru,  $d_2$  je vnější průměr vnitřní kyvety,  $d_3$  je vnitřní průměr vnější kyvety,  $H_3$  je objemová susceptibilita referenční látky,  $H'_x$  je výsledná susceptibilita vnitřní kyvety se vzorkem.

Abychom mohli stanovit susceptibilitu vzorku  $H_x$  provedeme dvě měření: 1/ s prázdnou vnitřní kyvetou změříme  $\Delta f_1$  2/ s vloženým vzorkem změříme  $\Delta f_2$

Susceptibilitu vzorku vypočítáme podle vztahu:

$$H_x = \frac{\Delta f_1 - \Delta f_2}{f_0} \left( \frac{d_3}{d_1} \right)^2 + H_{rzd}$$

kde  $d_1$  je průměr vzorku,  $H_{rzd}$  je objemová susceptibilita vzduchu.

Smysl změřeného  $f$  je závislý na vzájemné relaci  $H_3$  a  $H'_x$  a stanovíme jej zjištěním vlivu gradientu  $x$  magnetického pole na jeden z vrcholů čáry. Ovlivňuje-li gradient  $x$  vrchol u nižším poli je  $\Delta f > 0$  a naopak. Metodu lze aplikovat na běžném CW spektrometru pro protonovou rezonanci.

Karel Švéd a, Ústav přístrojové techniky, Brno: Poznámky ke korekčnímu systému NMR spektrometru.

souhrn nedodán.

Odborná skupina vibrační spektroskopie

Dne 24. června 1981 se konala v budově kateder chemie PŘF UK v Praze přednáška:

A. N. P a n d e y , Molecular Spectroscopy Research Laboratory  
Department of Physics, Meerut College, Meerut, India: Bond Properties of  
Molecules, Ions and Complexes.

The study of bond properties of molecules, ions and complexes has attracted considerable importance in recent years on account of the development in spectroscopic techniques. The force constants, bond lengths, mean amplitudes of vibrations, bond polarizability and its derivatives bond moment and bond orders etc. are among the important molecular parameters which qualify the bond properties. Such study throws light on an otherwise confused pictures of bonding in molecules, ions and complexes. The aim of the present talk is to briefly review the bond properties of molecules, ions and complexes using spectroscopic techniques which have been carried out in our laboratory.

## SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

Odborná skupina rentgenové spektrometrie

20. pracovní schůze odborné skupiny se konala dne 22.4.1981 v Ostravě při příležitosti semináře "Tavící metody pro automatickou spektrometrii".

Schůzi připravila Dr. Jaroslava Waňková, CSc.

Byly předneseny přednášky:

R. H l u z í n , Technologické zařízení pro tavení perel .

Jaroslava W a ň k o v á , VÚ anorganické chemie, Ústí n. Labem: Tavení přírodních fosfátů na čs. tavičce ELZ-1.

Přednášky jsou uvedeny ve sborníku semináře.

Odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod

Konference o instrumentální aktivační analýze IAA 81 se konala ve dnech 1.-5. června 1981 v Klučenicích.

Byly předneseny přednášky:

Miloslav V o b e c k ý , Deset let činnosti Odborné skupiny  
instrumentálních radioanalytických metod.

Čestmír Š i m á n ě , Miroslav V o g n a r , Vladimír  
K l i s k ý , Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha: Česko-  
slovenský mikrotron a jeho využití pro gama aktivační analýzu.

Zdeněk Ř a n d a , Bohdan Š p a č e k , Ústav nerostných su-  
rovin, Kutná Hora: Mikrotronová IGAA.

Vladimír H n a t o w i c z , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež: Závislost relativní účinnosti Ge/Li/ detektorů na geometrii měření.

Zbyněk Hrdlička, Ústav jaderného výzkumu, Řež: Neutronový zdroj  $^{252}\text{Cf}$  pro radiobiologický výzkum.

Jaroslav Frána, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež: Aktivační analýza a otázky původu vzorků a souvislostí mezi nimi.

Jaroslav Frána, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež, Ivan Obrusník, Ústav jaderného výzkumu, Řež: Analýza výsledků NAA při studiu zachycených aerosolů.

Václav Jiránek, Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha: Účelnost vymývání biologických vzorků z křemenných ampulí při INAA.

Jan Kučera, Ústav jaderného výzkumu, Řež, Jaroslav Drobník, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha: Stanovení platin v biologických vzorcích neutronovou aktivační analýzou.

Jindřich Paukert, Ústav krajinné ekologie ČSAV, Praha, Ivan Obrusník, Ústav jaderného výzkumu, Řež: Použití INAA ke sledování pohybu toxických prvků v ekosystémech.

Ivan Obrusník, Severín Pošta, Ústav jaderného výzkumu, Řež: INAA popílků s využitím krátkodobého ozáření.

Vladimír Knobloch, Jan Kučera, Ústav jaderného výzkumu, Řež: Instrumentální neutronová aktivační analýza lechatelieritových inkluzí.

Severín Pošta, Zdeněk Málek, Ústav jaderného výzkumu, Řež: K metodice neutronové aktivační analýzy Zr-materiálů.

Severín Pošta, Ústav jaderného výzkumu, Řež, Matej Florek, Katedra jadrovej fyziky, Ústav fyziky a biofyziky KU, Bratislava, Milan Marek, Ústav jaderného výzkumu, Řež: Stanovení uranu v Zr-materiálech měřeními zpožděných neutronů.

Vladimír Hnatowicz, Jiří Kvítek, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež, Ladislav Pelikán, Katedra mikroelektroniky, Fakulta elektrotechnická ČVUT, Praha, Vladimír Rybka, Výzkumný ústav sdělovací techniky A.S.Popova, Praha: Stanovení prvků pomocí pružného rozptylu nabitých částic z hmotového implantátoru.

Stanislav Pospíšil, Zdeněk Janout, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha, Miloslav Vobecký, Ústav nukleární biologie a radiochemie ČSAV, Praha: Využití radiačního zachytu neutronů k prvkové analýze v hlubinných vrtech.

Antonín Maštálka, Jaroslav Frána, Le Van Vuong, Han Ngog Cuong, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež: Možnosti stanovení prvků s dlouhodobými produkty při krátkém ozáření v reaktoru.

Jiří Mayer, Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobruška, Marcela Šimková, Ústav jaderného výzkumu, Řež: Stanovení tantalu v kovových slitinách neutronovou aktivací.

Jiří Starý, Adolf Zeman, Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha, Jana Burclová, Výzkumný ústav jaderných elektráren, Jaslovské Bohunice: Stanovení stopových množství chloridů a jodidů radioreagenční metodou.

Jana Burclová, Július Rapko, Ivo Středa, Výzkumný ústav jadrových elektrární, Jaslovské Bohunice: Měření vybraných radionuklidů po separaci z chladiwa primárního okruhu jaderných elektráren typu VVER-440.

Zdeněk Randa, Ústav nerostných surovin, Kutná Hora: Příspěvek o využití předaktivační separace v NAA.

Vladimír Kliment, Roman Šandrik, Fyzikální ústav SAV, Bratislava: Stanovenie dusíka 14 MeV neutronovou aktivačnou analýzou.

Tomáš Čechák, Jaroslav Kluson, Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha: Využití rentgenfluorescenční analýzy v průmyslových aplikacích.

Roman Šandrik, Vladimír Kliment, Fyzikální ústav SAV, Bratislava: Analýza kovových a amorfných materiálů metodou radionuklidovej RTGFA.

Jan John, Ferdinand Šebesta, Josef Sedláček, Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha: Stanovení izotopického složení uranu pomocí kombinovaného měření záření gama a rentgenfluorescenčního záření.

Petr Tendra, Marcela Kosinová, Státní výzkumný ústav materiálu, Praha: Možnosti využití cyklotronu U 120 M v materiálovém výzkumu.

Pavel Dryák, Petr Kovář, Pavla Novotná, Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha: Stanovení koeficientu zpětného rozptylu beta záření pro Si/Li/ spektrometr.

Petr Kovář, Pavla Novotná, Pavel Dryák, Ladislav Kokta, Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha: Stanovení alfa radionuklidů v preparátech pro nukleární medicínu.

Tomáš Bouda, Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem: Použití kapalinového scintilačního spektrometru ke stanovení  $^{226}\text{Ra}$  v roztocích.

Jiří Plch, Ladislav Kokta, Pavel Dryák, Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha: Současný stav produkce etalonů radioaktivity v ČSSR.



Jozef Beňa, Vladimír Kapišovský, Výzkumný ústav jadrových elektrárn, Jaslovské Bohunice: Interferencie v gama - spektrách chladiwa jadrovej elektrárne.

Vladimír Kapišovský, Ondrej Jančík, Výzkumný ústav jadrových elektrárn, Jaslovské Bohunice: Skúsenosti s používaním analogovo-číslícového prevodníka NE 9060.

Václav Jiránek, Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha: Zkušenosti s provozem mnohokanálového analyzátoru Canberra Series 80.

Jiří Bartošek, Geofyzika n.p., Brno: O některých možnostech zvýšení citlivosti scintilačních detektorů.

Souhrny jsou vytištěny ve sborníku konference.

Při příležitosti návštěvy prof. Kapici v ČSSR uspořádala odborná skupina schůzi v Ústavu nukleární biologie a radiochemie ČSAV v Praze.

Na téma "Mikrotron a jeho využití" přednášel Prof. S.P. Kapica z ústavu fyzikálních problémů AV SSSR v Moskvě, který navštívil Československo na pozvání ČSAV. Pod jeho vedením byl vyvinut mikrotron jako intenzivní zdroj tvrdého záření gama použitelný kromě defektoskopie i v řadě radioanalytických úkolů především k fotonové aktivační analýze. Může sloužit též jako zdroj rychlých neutronů s poměrně stabilním tokem. O praktické použitelnosti svědčí skutečnost, že i přes jeho kamerční nedostupnost bylo vyrobeno a je v SSSR používáno nejméně 40 mikrotronů. Kromě fyzikálních problémů rozebral přednášející řadu příkladů aplikací, zvláště v aktivační analýze a provedl srovnání s neutronovou aktivační analýzou. V bohaté diskusi k proslavené přednášce byly kromě fyzikálních a technických otázek rozebírány též další možnosti analytických aplikací, přípravy radionuklidů a pod.

Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

14. pracovní schůze na téma: Mössbauerova spektroskopie kovových slitin se konala dne 29.5.1981 v Ústavu fyzikální metalurgie ČSAV v Brně. Schůzi připravil a řídil: Ing. Jozef Sitek, CSC.

Byly předneseny přednášky:

Oldřich Schneeweiss, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno: Využití Mössbauerovy spektroskopie ke studiu atomového uspořádání ve slitinách FeSi.

Podle dosavadních poznatků o slitinách FeSi bohatých železem, zde existují dvě superstruktury, DO<sub>3</sub> a B2 a dále tuhý roztok A2. Pozorování některých fyzikálních veličin /vnitřního tření, krystalová anizotropie, mechanické vlastnosti, aj./ naznačují, že problematika atomového uspořádání je poněkud složitější. To bylo podnětem i pro naše studium za pomoci Mössbauerovy spektroskopie.

Srovnáním experimentálních výsledků získaných ze spekter s různými teoretickými modely atomového uspořádání bylo zjištěno, že v těchto slitinách existují lokální fluktuační v obsahu Si doprovázené preferencí párů atomů Si ve vzdálenosti  $a \cdot \sqrt{2}$  /třetí nejblížejší sousedé v bcc mřížce o parametru  $a$  /, což je v souladu se superstrukturou DO<sub>3</sub> a A7B. V oblasti předpokládané existence tuhého roztoku A2 existuje uspořádání na krátkou vzdálenost typu směsi mikrodomeň A7B + A<sub>15</sub>B.

Zjištěné poznatky o kinetice ukazují, že procesy atomového uspořádání probíhají v těchto slitinách velice rychle. Pomocí tepelného zpracování prakticky nelze výrazněji měnit jeho charakter. Ve slitině s 24 at.% Si dokonce ani metoda kalení taveniny /"splat-quenching"/ nepomohla k potlačení pořádku typu A<sub>3</sub>B.

Oldřich Schneeweiss, Tomáš Zemčík, Tomáš Žák, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno: Atomová struktura a magnetické vlastnosti pseudobinárních slitin Fe<sub>3</sub>/Si,Al/.

Byl studován vliv atomového uspořádání v pseudobinárních slitinách Fe<sub>3</sub>Si, Al<sub>1-x</sub>,  $x = 0 \div 1$  na velikost středního hyperjemného pole na jádrech <sup>57</sup>Fe, nasycené magnetické polarizace a měrného elektrického odporu. Stupeň atomového uspořádání byl stanoven z distribuce hyperjemných polí metodou Mössbauerovy spektroskopie. Vzorky byly měřeny ve stavu po kalení /nízký stupeň uspořádání/ a po žíhání a pomalém ochlazení /vysoký stupeň pořádku/. Vedle změn stupně uspořádání byla navíc ukázána separace okolí typu Fe<sub>3</sub>Si a Fe<sub>3</sub>Al v uspořádaném stavu, výrazněji ve vzorcích s vyšším obsahem Si. Vznik vyšších typů superstruktur nebylo možno prokázat. Závislosti středního hyperjemného pole a nasycené magnetické polarizace na složení ukazují shodné rysy, zejména vzrůst pro vysoký obsah atomů Al a to jak pro kalené, tak i pro žíhané vzorky. Minimální hodnoty nasycené magnetické polarizace jsou v oblasti Fe<sub>6</sub>SiAl. Měrný odpor klesá téměř lineárně s rostoucím obsahem atomů Si, výrazný pokles v blízkosti Fe<sub>6</sub>SiAl rovněž nasvědčuje možné existenci této superstruktury.

Tomáš Zemčík, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno: Aplikace Mössbauerovy austenitometrie na studium struktury ocelí.

Stanovení austenitu v ocelích metodou Mössbauerovy spektroskopie jako zvláštní případ Mössbauerovské fázové analýzy je zvláště výhodné v oblasti nízkých obsahů zbytkového austenitu. Svou citlivostí /i pod 1 % austenitu/ a přesností  $\pm 0,5$  % i méně/ otevírá proti dosud nejrozšířenějším metodám rentgenografické a magnetometrické nové možnosti studia závislosti struktury a vlastností ocelí. Na příkladu ocelí pro magnetické obvoody je ukázán vztah obsahu zbytkového austenitu v různě tepelně zpracovaných ocelích a jejich magnetické indukce, popř. magnetizační křivky. Druhým příkladem je rozsáhlá série měření, realizovaná na jednoúčelovém Mössbauerovském austenitometru, která umožnila zjistit souvislost složení nízkouhlíkových ocelí s maximálním dosažitelným obsahem zbytkového austenitu při různém tepelném zpracování. Výsledkem cenným z hlediska prokalitelnosti a mechanických vlastností ocelí je zjištění, že maximum austenitu je v podstatě funkcí pouze obsahu uhlíku.

Jozef S i t e k , František G á b r i š , Katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava: Analýza amorfnej kovovej zliatiny typu Fe-Ni-B metódou Mössbauerovej spektroskopie.

Neusporiadaná štruktúra amorfných feromagnetík vedie k náhodnosti v interakciách magnetických momentov. Distribúciu momentov je možné odvodiť z pravdepodobnosti rozloženia hyperjemného poľa P/H/, ktorá sa dá určiť i meraním metódou Mössbauerovej spektroskopie. Táto metóda okrem distribúcie P/H/ umožňuje teplotnými meraniami určiť Curieho teplotu, smer ľahkého magnetovania, prípadne približne určiť elektrónovú konfiguráciu. V práci je uvedené určenie tvaru rozloženia hyperjemného poľa P/H/ u feromagnetických amorfných kovových zliatin zloženia  $Fe_xNi_{1-x}/80B_{20}$ , kde  $x = 0,5; 0,625; 0,75; 0,875$ . Pri určovaní tvaru distribúcie P/H/ sme vychádzali z poznatku, že hodnotu intenzity vnútorného magnetického poľa možno určiť zo vzdialenosti medzi prvou a šiestou čiarou spektra a predpokladu, že výsledné spektrum je dané superpozíciou viacerých subspektier s hodnotami H rozloženými s pravdepodobnosťou P/H/ okolo najpravdepodobnejšej hodnoty  $H_0$ . S rastom koncentrácie Fe vo vzorke rastie i hodnota  $H_0$  od  $20,1 \text{ MA/m}^{-1}$  pre  $Fe_{40}B_{20}$  až po  $24,7 \text{ MA/m}^{-1}$  pre  $Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$ . V snahe zistiť Curieho teplotu, sme vzorky  $Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$  a  $Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$  uskutočnili teplotné merania v rozsahu od izbovej teploty po  $673 \text{ K}$  vo vákuovej peci pri tlaku cca  $1,3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ . S rastúcou teplotou hodnota intenzity vnútorného magnetického poľa sa snižovala, pričom k výraznej kvalitatívnej zmene došlo až pri teplote  $648 \text{ K}$ , kedy sa začal prejavovať kryštalizačný proces vznikom  $\alpha$ -Fe fázy. U oboch uvedených vzorkách Curieho teplota ležala vyššie ako teploty kryštalizácie. Z pomeru ploch jednotlivých čiar Mössbauerovho spektra sme určili strednú hodnotu polohy smeru ľahkého magnetovania, danú uhlom  $\beta$  zovretým smerom šírenia fotónov  $\gamma$  a rovinou vzorky.

Mikuláš P r e j s a , Jozef S l á m a , Katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava: Skúmanie vlastností transformátorových plechov.

Boli skúmané vlastnosti transformátorových plechov pomocou Mössbauerovej spektroskopie a klasickými metódami z hľadiska možnosti zmenšenia ich wattových strát.

Zistili sme, že transformátorové plechy vo zväzku sa vzájomne ovplyvňujú. Tento jav známy zo starších prác sa pripisoval efektom v rohoch magnetického obvodu. Meraním pomocou Mössbauerovej spektroskopie, kde efekty v rohoch sú vylúčené, sme zaznamenali pozorovateľnú zmenu v spektrách nameraných od jedného a od dvoch plechov.

Pomocou Bitterových obrazov v rovnakom usporiadaní plechov, ako pri Mössbauerovej spektroskopii, sme zaznamenali evidentnú zmenu doménovej štruktúry. Na vzorkách vyrezaných pod rôznym uhlom vzhľadom na smer valcovania sme v Epsteinovom prístroji namerali rôzne straty v závislosti od spôsobu poskladania plechov v magnetickom obvode.

Ukazuje sa, že vzájomné ovplyvňovanie transformátorových plechov vo zväzku má vplyv na celkové straty týchto materiálov.

Odborná skupina hmotové spektrometrie

uspořádala dne 10. června 1981 pracovní schůzi, která byla spojena se seminářem organizovaným spolu s firmou KRATOS a agenturou Made in publicity. Byly předneseny 3 přednášky dr. Hazlebyho, člena Britské královské společnosti, pracovníka aplikačního oddělení KRATOS na téma: 1/ Vývoj nových ionizačních technik, 2/ Spojení kapilárních kolon s vysoko-rozlišovacími hmotovými spektrometry, 3/ Vývoj nových hmotových spektrometrů.

Byly projednány otázky související s organizací tematického zájezdu na IX. mezinárodní hmot. sp. konferenci.

Odborná skupina elektronové a iontové spektroskopie

4. pracovní schůze na téma: "Užití spektroskopických metod pro povrchovou analýzu kovů a polovodičů" se konala dne 16. června 1981 v NIM v Praze 7.

Schůzi připravila a řídila: doc.Dr. Ludmila Echertová, CSc.

Byly předneseny přednášky:

Milan K o u t n í k , SVÚM Praha: Augerova elektronová spektroskopie a její využití pro analýzu povrchových vrstev kovových materiálů.

Jednou z nejznámějších metod pro zjišťování chemického složení tenkých a povrchových vrstev pevných látek je Augerova elektronová spektroskopie. Tato nedestruktivní metoda pracuje se spektry tzv. Augerových elektronů, které jsou speciálním případem sekundárních elektronů, vystupujících z povrchu pevné látky zasažené svazkem urychlených primárních elektronů. Augerova elektronová spektroskopie /AES/ je výlučně povrchovou metodou. Hloubka analyzované oblasti je určována únikovou hloubkou Augerových elektronů, která - vzhledem k jejich nízké energii - činí několik málo atomových monovrstev.

Metoda umožňuje identifikaci všech prvků kromě vodíku a helia /neobsahují Augerovy elektrony/, přičemž minimální detekovatelná koncentrace nečistot je v ideálním případě  $10^{12}/\text{cm}^2$ , což odpovídá objemové koncentraci  $10^{18}/\text{cm}^3$ .

Spektra Augerových elektronů se registrují převážně v podobě derivační křivky závislosti počtu emitovaných elektronů na jejich energii  $dN/E//dE$ , na níž se jednotlivé Augerovy signály jeví v podobě typického maxima a minima. Vzájemným porovnáním velikostí signálů jednotlivých prvků /ve spektrech zhotovených ze shodných experimentálních podmínek/ je možno - vedle kvalitativní analýzy získat výsledky semikvantitativního charakteru. Kvantitativní analýza se obvykle provádí s použitím tzv. faktorů relativní citlivosti pro jednotlivé prvky vůči stanovenému standardu /obvykle Ag/. Přístroje pro AES lze rozdělit do tří kategorií:

1/ základní Augerovy spektrometry;

2/ přístroje pro analýzu tenkých a povrchových vrstev, které jsou vybaveny iontovým dělem pro postupné odprašování povrchu a tzv. multiplexním zařízením pro automatickou registraci Augerových signálů předem vybraných prvků;

3/ řádkovací mikrosondy, umožňující při rozlišovací schopnosti lepší než  $3 \mu\text{m}$  plošnou analýzu a při současném postupném odleptávání povrchu též prostorovou analýzu.

Jedním ze špičkových přístrojů této kategorie je řádkovací Augerova mikrosonda PHI 545A, kterou získal v roce 1976 SVÚM Praha. Přístroj umožňuje při laterální rozlišovací schopnosti pod  $2,2 \mu\text{m}$  provádět analýzy povrchových vrstev v bodě, podél přímkou nebo na ploše. Je vybaven iontovým dělem dovolujícím odleptávání povrchu vzorků rychlostí kolem  $10 \text{ mm/min}$ , multiplexním zařízením pro automatickou registraci šesti zvolených Augerových signálů a řádkovacím systémem pro zobrazení plošného rozložení intenzity sekundárních a absorbovaných elektronů i intenzity libovolného Augerova signálu. Doplnkové zařízení umožňuje lámání vzorků přímo ve vakuu aparatury, tj. při tlaku  $10^{-8} \text{ Pa}$ .

Pro ověření experimentálních možností přístroje byly dosud prováděny následující práce: stanovení lehkých prvků v povrchové vrstvě oceli; studium galvanicky nanesených vrstev Ni-Fe; ověření průběhu difuze Ga a P do povrchových vrstev monokrystalů Si; sledování koncentračních profilů implantovaných prvků; segregace prvků na lomových plochách vzorků oceli, přeřázených ve vakuu aparatury.

Naše dosavadní zkušenosti ukázaly, že profilová koncentrační analýza a řádkovací zobrazovací systém výrazně rozšiřují možnosti spektroskopie Augerových elektronů. Širší oblast použitelnosti přístroje přineslo též doplnění naší aparatury zařízením pro imotovou spektroskopii sekundárních iontů /SIMS/.

Pavel H e d b á v n ý , TESLA-Vakuová technika, Praha: Analýza povrchů kovových materiálů metodou SIMS.

Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů /SIMS/ je jednou z moderních metod analýzy povrchů pevných látek vyznačující se ve srovnání s jinými metodami /např. AES, ESCA/ velmi vysokou citlivostí. Hmotnostně analyzované ionty, emitované následkem bombardování vzorku primárními ionty s energiemi několik set eV až zhruba  $20 \text{ keV}$ , přinášejí informaci o chemickém složení nejvrchnějších dvou až tří atomárních vrstev povrchu vzorku. Postupným odprašováním povrchových vrstev je však možno analyzovat i vrstvy ležící hlouběji pod původním povrchem.

V Tesle-VÚVET /nyní Tesla-Vakuová technika/ bylo zkonstruováno a uvedeno do provozu zařízení pro analýzu povrchů pevných látek metodou SIMS. Hlavními částmi zařízení jsou iontová tryska elektronově srážkového typu generující ionty argonu s energiemi  $0,5$  až  $5 \text{ keV}$ ,  $90^\circ$  - sférický analyzátor energií sekundárních iontů, kvadrupólový hmotnostní analyzátor s obsahem do  $250 \text{ u}$  a elektronová tryska pro kompenzaci náboje při analýzách nevodivých vzorků.

Analytické možnosti zařízení jsou ukázány na výsledcích měření provedených na vzorcích hliníku, mědi, molybdenu, nerezové oceli, titanu a tantalu. Analýzy těchto vzorků byly prováděny jednak ve zbytkové atmosféře argonu  $6 \cdot 10^{-6}$  až  $8 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$  při parciálních tlacích reaktivních plynů nižších než  $2 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}$  a jednak při zvýšeném parciálním tlaku kyslíku.

Značným problémem při kvantitativním vyhodnocování spekter SIMS jsou tzv. hmotnostní interference, t.j. splynutí dvou nebo více velmi blízkých píků ve spektru. Přímé rozlišení takovýchto píků je možné jen ve spektrech s rozlišovací schopností řádově několik tisíc, jíž však kvadru-

pólové spektrometry nedosahují. Proto při analýze kvadrupólovým hmotnostním spektrem sekundárních iontů je nutné použít nepřímé metody rozlišení překrytých hmotnostních píků, jako např. porovnání změřených izotopových poměrů s tabulkovými hodnotami, rozbor píků komplexních a vícenásobných iontů, srovnání spekter získaných bez připouštění kyslíku a s kyslíkem nebo energetická filtrace sekundárního svazku.

V závěru referátu jsou uvedeny hlavní problémy kvantitativní interpretace výsledků analýz SIMS a nejdůležitější teoretické modely popisující sekundární iontovou emisi.

M. L á z n i č k a , Fyzikální ústav ČSAV, Praha: Spektroskopie ztrát energie elektronů a Augerova spektroskopie čistého a oxidovaného povrchu GaP /111/.

Vzorky GaP s orientací  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  byly mechanicky a chemicky leštěny a dále čistěny bombardováním argonovými ionty a žháním v ultravysokém vakuu. Geometrické uspořádání rozptylových center bylo ověřováno difrakcí pomalých elektronů /LEED/, složení vrstev Augerovou spektroskopií /AES/ a k prohloubení znalostí o elektronové struktuře přispěla měření charakteristických ztrát energie elektronů /ELS/ a podrobnější zkoumání tvaru Augerových maxim po integraci a dekonvoluci spekter.

Atomárně čisté povrchy vykazovaly vysokou míru uspořádanosti rozptylových center v povrchové vrstvě a minimální znečištění atomy kyslíku a uhlíku. Ve spektrech charakteristických ztrát energie elektronů byly nalezeny čáry odpovídající vybuzení elektronů z s a p hladin galia a p hladin fosforu v GaP. Při nižších energiích primárních elektronů  $/100 \text{ eV/}$  bylo možné identifikovat ztráty vznikající v důsledku vybuzení d elektronů galia  $/20,5$  a  $24 \text{ eV/}$ , objeveného plasmonu  $/16 \text{ eV/}$ , povrchového plasmonu dosud jinými autory nepozorovaného  $/11,4 \text{ eV/}$  a konečně vybuzením elektronů pevné látky z valenčního pásu do neobsazených hladin pásu vodivostního  $/3$  a  $5,8 \text{ eV/}$ .

Čisté povrchy byly posléze vystaveny působení kyslíku expozicemi  $10^{-10}$  L a Augerova spektra svědčila o malém stupni oxidace povrchu i při nejvyšších expozicích. Vyzkoušeli jsme proto dosud nepoužitou metodu oxidace povrchu jeho bombardováním ionty kyslíku o nízké energii. Jak Augerova spektra charakteristických ztrát vykazovala po tomto zásahu výrazné změny způsobené existencí oxidové vrstvy na povrchu zkoumaného vzorku. K obzvlášť zajímavé změně dochází u povrchového plasmonu jehož původní energie se štěpí na hodnoty  $12,5$  a  $8,5 \text{ eV}$ . Její vysvětlení je předmětem dalších prací.

Závěrem bylo ukázáno, jakým způsobem lze z tvaru Augerových maxim získat informace o elektronové struktuře, zejména o lokální hustotě stavů ve valenčním páse. Byla diskutována odlišnost při zpracování přechodů CVV a CCV t.zv. Coster-Kronig přechodů, které zahrnují valenční pás /V/ pouze jednou.

## KOMISE

Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí uspořádala seminář ve dnech 15.6. - 19.6. 1981 v Boleboři v Krušných horách.

Seminář připravil a řídil Dr. Bedřich Moldan, CSc.

Byly předneseny přednášky:

F. Buzek, V. Šmejkal, Ústřední ústav geologický, Praha, J. Šrámek, VÚ památkové péče, Praha, J. Černý, Přírodovědecká fakulta UK, Praha: Sledování frakcionace izotopů při monitorování životního prostředí.

V. Kubelka, J. Novák, J. Mitera, VŠCHT, Praha: Využití plynové chromatografie a hmotové spektrometrie pro analýzu organických látek přítomných ve vodě.

J. Kučera, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy: Použití neutronové aktivační analýzy a dalších instrumentálních radioanalytických metod pro kontrolu životního prostředí.

H. Macurová, Výzkumný ústav pro zúrodnění zemědělských půd, Zbraslav: Odběr a uchování vzorků drenážních vod a následné zpracování v CL VÚZZP.

B. Moldan, Ústřední ústav geologický, Praha: Analytická chemie v péči o prostředí.

B. Moldan, Ústřední ústav geologický, Praha: Vzorky vod, jejich odběry a uchování.

J. Musil, Ústřední ústav geologický, Praha: Obecné problémy stopové analýzy.

I. Obrusník, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy: Referenční materiály a srovnávací analýzy - kontrola správnosti výsledků.

Š. Palágyi, Ústav radioekologie a využitia jadrovej techniky, Košice: Skoncentrovanie ortute pulzačnou polyuretánovou kolónou.

N. Pliešovská, Katedra chémie HF VŠT, Košice: Sledovanie obsahu ťažkých prvkov vo vodnej nádrži Šírava.

P. Püschel, VÚHU, Most: Použití stopové analýzy v biologické rekultivaci SHR.

I. Rubešková, Ústřední ústav geologický, Praha: Metody atomové spektroskopie při monitorování životního prostředí.

M. Ryska, I. Koruna, Výzkumný ústav pro farmáciu a biochemii, Praha: Odběr a příprava vzorků biologických materiálů pro analýzu stopových organických sloučenin.

P. Ságner, L. Kacela, Chemoprojekt, Praha: Stanovení kyslíčnicků dusíku NO<sub>x</sub> v imisích spektrofotometricky.

O. Slávik, VÚ jadrových elektrárn, Jaslovské Bohunice: Hodnotenie reprodukovateľnosti a porovnateľnosti výsledkov rádionetrických stanovení.

I. Tesařová, J. Šantroch, ČHMÚ, Praha: Odběr vzorků ovzduší a jejich uchování.

V. Valenta, Z. Weidenhoffer, M. Kuraš, D. Weidenhofferová, Stavební geologie, Praha: Skupinová analýza stopových koncentrací uhlovodíkových polutantů ve vodě.

Souhrny jsou obsaženy ve sborníku konference. Navíc byly předneseny tyto přednášky:

R. Přibil, Ústav fyziky atmosféry ČSAV, Praha: K problematice kovů v půdních plynech.

J. Kučera, Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy: Hlavní problémy stanovení anorganických složek biologických materiálů.

B. Moldan, Ústřední ústav geologický, Praha: Výsledky rozborů srážkových vod.

J. Zdražil, Státní výzkumný ústav materiálu, Brno: Analýzy plynů v ovzduší sléváren.

## ZPRÁVY

Ve dnech 25.-29. května 1981 probíhala VI. polská spektroanalytická konference organizovaná Komisí pro analytickou atomovou spektroskopii Komitétu pro analytickou chemii PAV. Konference se konala v půvabném prostředí městečka Biatowicza za překvapivě příznivého počasí, takže účastníci měli příležitost si prohlédnout zámecký park i navštívit pověstný prales se zubry.

Zasedání probíhalo v místní lesnické škole za účasti asi 150 účastníků z Polska, 8 z MLR, 6 z NDR, 6 z ČSSR a po jednom z BLR, Jugoslávie, Francie, Holandska, NSR, USA a Velké Británie. Program konference zahrnoval analytické metody atomové spektroskopie emisní, absorpční, fluorescenční, rentgenové a hmotnostní. V průběhu konference se uskutečnilo setkání představitelů vědeckých společností v oboru spektroskopie zemí RVHP, které se účastnili prof. Dr. A. Hulanicki - předseda Komitétu analytické chemie PAV, Dr. J. Fialkowski, předseda spektroskopické společnosti PAV, doc. K. Dittrich - předseda skupiny atomové spektroskopie při Chemické společnosti NDR, Prof. Dr. K. Zimmer - předseda Komise pro spektroskopii MAV, Dr. Zarai - tajemník Komise pro spektrální analýzu vědeckotechnické společnosti strojírenské a Dr. Rubeška - vědecký tajemník ČSSS.

Na programu byla diskuze o koordinaci vědeckých akcí pořádaných jednotlivými společnostmi, zejména národních konferencí se zahraniční účastí. Bylo dohodnuto, že jednotlivé společnosti se budou navzájem informovat o celoročních plánech akcí a že konference zabírající celý obor atomové spektroskopie se budou konat ve dvouletých intervalech /v letech kdy neprobíhá CSI + ICAS/ v jednotlivých socialistických zemích, aby se navázalo na tradici z počátku šedesátých let /1959 - Tatranská Lomnice, 1960 - Veszprem, 1961 - Jelitkowo, 1962 - Görlitz, 1963 - Varna, 1964 - Bukurest/. Předběžně bylo navrženo konat tyto konference analytické atomové spektroskopie v r. 1981 - MLR, 1984 - ČSSR, 1986 - NDR a 1988 - PLR za předpokladu zvýšeného počtu účastníků z ostatních zemí RVHP.

S tímto návrhem mají být seznámeny vědecké společnosti ostatních socialistických zemí aby se k němu vyjádřily a zaujaly stanovisko. Návazání užších kontaktů mezi spektroskopickými společnostmi a koordinace akcí tak přispěje k lepší spolupráci zemí RVHP v oboru spektroskopie.

Ve dnech 4.-8. 9. 1981 se konalo v Tokyu v areálu Sophia University 9. ICAS a XXII. CSI.

Konference se zúčastnilo okolo 680 účastníků, z toho 486 domácích, 55 z USA, 17 z Francie, 15 z NSR, 12 z Velké Británie, po 10 z Itálie, Belgie a Holandska, 6 z Austrálie, po 5 z Číny a JAR, po 4 z Rakouska, Kanady a Švédska, atd. Bylo předneseno více než 400 přednášek, dalších 50 bylo prezentováno ve formě posterů. Zasedání probíhalo v 10ti paralelních sekcích rozčleněných do 20 tematických celků:

	počet polodenních sekcí:
1 ICP-OES	7
2 OES s jinými zdroji	5
3 generování hydridů	2
4 AAS s ETA	6
5 AAS se Zeemanovskou korekcí pozadí	1
6 AS jako detektor pro chromatografii	1
7 AES	2
8 plamenová AAS	2
9 spektroskopické metody stanovení chemického stavu	4
10 spektroskopické metody analýzy povrchů	8
11 počítače ve spektroskopii	4
12 laserová spektroskopie	1
13 aplikace ve vědách o životě	3
14 aplikace na životní prostředí a v geochemii	3
15 rtg spektrometrie	5
16 UV a VIS molekulová spektroskopie	4
17 IČ a ramanovská spektroskopie	3
18 NMR	1
19 hmotnostní spektroskopie	3
20 fotoanalytická spektroskopie	1

V četnostním rozdělení přednášek se odrážejí současné trendy ve spektroskopii. Vysoký počet přednášek věnovaných analýze povrchů či stanovení chemického stavu dobře dokumentuje rostoucí význam spektroskopie elektronů. Podobně lze vyvozovat trendy i v jednotlivých spektroskopických disciplínách. Tak např. z 85 přednášek v oboru OES 50 používalo ICP, 12 doutnové výboje, 5 plasmatrony, 2 lasery a pouze 6 klasické zdroje tj. stejnosměrný nebo vysokofrekvenční oblouk. V oboru AAS ze 69 přednášek bylo 42 věnováno elektrotermické atomizaci a jen 14 plamenové AAS.

V průběhu CSI a ICAS se pravidelně koná i schůze národních delegátů, na které se rozhoduje, kde bude konference pořádána za 4 roky. Právo pořádat 24. CSI a 11. ICAS v r. 1985 připadlo NSR, když Kanada a USA svou kandidaturu v průběhu diskuse stáhly.

Otázka jednotného názvu pro obě konference, jež podle rozhodnutí schůze národních delegátů v r. 1977 v Praze jsou natrvalo spojeny však byla odsunuta k řešení až na konferenci v Amsterdamu. Stejně tak i otázka přijetí nějakého organizačního řádu, jež je podmínkou pro členství ve Federaci vědeckých společností až pro přidružení k IUPAC.

Konference v Tokyu byla výborně zorganizována a k mimořádně srdečné atmosféře přispěla nemalou měrou i pověstná japonská pohostinnost.

## PŘEDNÁŠKA

Zenon S t a r č u k , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno:  
Využití nukleární magnetické rezonance ke studiu živých biologických objektů.

V posledních několika letech dochází k velmi rychlému rozvoji využití nukleární magnetické rezonance (NMR) ke studiu živých biologických objektů a zejména pak lidského těla. Hlavní pozornost je v současné době soustředěna na rozvoj techniky NMR zobrazování (NMR Imaging), jejímž základním cílem je získávat informace o prostorovém rozložení vhodných rezonujících jader v živých biologických objektech, a dále pak na rozvoj technik tzv. místní /lokální/ NMR spektroskopie (Topical NMR Spectroscopy) jejímž cílem je měřit NMR spektra vysokého rozlišení jader nacházejících se v definovaných lokalitách na povrchu nebo i uvnitř živých biologických objektů. Úsilí všech vědeckých kolektivů, pracujících v uvedených oblastech využití NMR, je zaměřeno zejména na vývoj metod a přístrojů použitelných pro lékařskou diagnostiku v běžné klinické praxi.

S návrhem na využití NMR pro účely lékařské diagnostiky vystoupil jako první, a to již v r. 1971 R. Damadian, profesor biofyziky na newyorské státní universitě v Brooklynu. K předložení tohoto návrhu byl Damadian inspirován poznatky získanými při využití NMR ke studiu obsahu a vlastností vody ve zdravých a maligních tkáních krys. Již v r. 1972 pak Damadian předložil návrh metody a zařízení pro celotělové NMR aplikace. Damadianem navržená metoda FONAR (Field Focussing NMR) je založena na rastrovacím principu přemísťování malé oblasti homogenního magnetického pole v měřeném objektu. Zdrojem NMR signálu, snímaného v procesu měření, je vždy pouze tato malá oblast homogenního magnetického pole. Technika FONAR může být použita jak pro zobrazovací, tak i pro lokální NMR. Damadianovy návrhy na využití NMR jako neinvazivní lékařské diagnostické metody se bohužel nesetkaly s příliš velkým pochopením odborníků z oblasti NMR. Skutečný zájem o využití NMR v lékařství byl probuzen teprve díky P. Lauterburovi, profesorovi na newyorské státní universitě ve Stony Brook. Lauterbur v r. 1973 předložil návrh nové velmi efektivní NMR zobrazovací techniky. Vzhledem k principu získávání obrazu nazval Lauterbur tuto techniku zeugmatografií. NMR zeugmatografie využívá pro zakódování údajů

o poloze rezonujících jader v měřeném objektu do snímaného NMR signálu definované dehomogenizace magnetického pole. Prakticky je tato dehomogenizace prováděna tak, že na základní velmi homogenní statické magnetické pole se superponuje podstatně slabší magnetické pole vyznačující se homogenním /lineárním/ gradientem v určitém směru. NMR spektrum poskytované měřeným objektem je při tomto experimentálním uspořádání projekcí součtu intenzit NMR signálů jader nacházejících se v rovinách kolmých ke směru gradientu magnetického pole. Dvourozměrný /popř. i třírozměrný/ obraz prostorového rozložení rezonujících jader v měřeném objektu se získává matematickým zpracováním dostatečně velkého souboru jednorozměrných projekcí, naměřených při různých úhlech vzájemného pootočení gradientu magnetického pole a měřeného objektu kolem osy kolmé ke směru gradientu. Matematické rekonstrukční techniky používané v současné době v NMR zeugmatografii jsou prakticky shodné s technikami používanými pro rekonstrukci obrazu v rentgenové počítačové tomografii. Velkou předností Lauterburu navržené projekčně-rekonstrukční techniky je její velmi dobrá citlivost, vyplývající ze skutečnosti, že každá naměřená jednorozměrná projekce je tvořena součtem intenzit NMR signálů všech jaderných spinů nacházejících se v zobrazovaném objemu měřeného objektu. Další předností NMR zeugmatografie, a to předností z hlediska lékařské diagnostiky velmi významnou, je možnost měnit polohu osy, kolem které rotuje gradient magnetického pole, a tím zobrazovat spinovou hustotu v libovolně orientované vrstvě měřeného objektu.

Pracemi na dalším rozvoji technik NMR zobrazování se zabývá řada pracovišť na celém světě. Cílem prováděných prací je vyvinout zobrazovací metodu, která by umožňovala získat v co nejkratším čase NMR obraz použitelný pro diagnostické účely a která by nebyla z hlediska přístrojové realizace a tím i z hlediska cenového neúnosně náročná. Většina nověji navržených technik pracuje na jiných principech než Lauterburu navržená zeugmatografie. Přes značné úsilí, které bylo na rozvoj dalších technik vynaloženo, nebyla doposud co do kvality získávaných obrazů NMR zeugmatografie překonána.

Technika NMR zobrazování je ve všech případech založena na makroskopické interakci magnetického pole s jadernými spiny. Přesto však lze jejím prostřednictvím získat rovněž dílčí informace o interkacích jaderných spinů probíhajících na molekulární úrovni. Zdrojem těchto informací jsou údaje o spin-mřížkových relaxačních rychlostech /časech/, jež lze získat vhodnou aplikací konvenčních metod měření relaxačních rychlostí /časů/ na podmínky NMR zobrazování. Rozdílů v relaxačních rychlostech jader nacházejících se v různých lokalitách měřeného objektu lze využít navíc ke zvýraznění kontrastu v získávaných NMR obrazech.

Technika NMR zobrazování je v současné době používána zejména k získávání informací o prostorové distribuci jader  $^1\text{H}$  /protonů/ volné resp. téměř volné vody, obsažené v různých tkáních a orgánech lidského těla. Hlavním důvodem, vedoucím k soustředění pozornosti na protonovou zobrazovací NMR je nesporně to, že lidské tělo obsahuje značné množství vody /v průměru cca 75%/ a že její obsah v různých biologických tkáních i její fyzikální vlastnosti závisejí v mnoha případech výrazně na zdravotním stavu těchto tkání. Shodou okolností se navíc protonová NMR vody vyznačuje velmi dobrou citlivostí, vyplývající pochopitelně hlavně z velkého magnetického momentu protonů, ale rovněž z toho, že NMR spektrum vody je tvořeno jedinou spektrální čarou a že spin-mřížkové relaxační časy protonů vody, obsažené v biologických tkáních, mají z hlediska citlivosti měření výhodné hodnoty /cca 0,5 až 1 s/. Vzhledem k uvedené orientaci techniky NMR zobrazování lze očekávat,

že nalezne uplatnění hlavně při diagnostice těch onemocnění, které jsou spojené se změnami obsahu vody a nebo relaxačního chování v ní obsažených jader  $^1\text{H}$ .

Největším problémem při NMR zobrazování je vytváření magnetického pole, majícího ve velkém pracovním objemu - většinou kotouči o tloušťce několik cm a průměru 30-40 cm - přesně definovanou konfiguraci a časový průběh. V současné době se pro účely NMR zobrazování používá většinou elektromagnetů se vzduchovým jádrem vytvářených systémem 4 souosých cívek a vybavených systémem gradientních cívek modifikujících podle požadavků použité zobrazovací techniky konfiguraci základního magnetického pole.

Při celotělovém protonovém NMR zobrazování se měření většinou provádí při kmitočtech v magnetického pole menších než 4 MHz a tedy při indukcích nepřesahujících cca 0,1 T. Důvodů je pro to několik. Elektromagnety pro větší pracovní indukce se vyznačují velkou hmotností a rozměry a jejich provoz je velmi nevhodný. Nepříjemné je rovněž to, že při větších kmitočtech v pole dochází v důsledku závislosti jeho absorpce v biologických tkáních na kmitočtu ke značným zkreslením získaných NMR obrazů.

Doposud nejkvalitnější NMR snímky byly získány na zařízení vyvinutém na nottinghamské universitě a umístěném v universitní nemocnici /Queen's Medical Centre/. Podle názoru odborníků jsou tyto snímky svojí diagnostickou hodnotou srovnatelné se snímky získanými pomocí rentgenové počítačové tomografie.

Technika lokální NMR spektroskopie je určena, jak již bylo uvedeno, k měření spekter NMR vysokého rozlišení jader nacházejících se ve vybraných malých lokalitách na povrchu nebo i uvnitř velkých živých biologických objektů. Na rozdíl od techniky NMR zobrazování je tedy technika lokální NMR velmi blízká konvenční NMR spektroskopii. Rozvoj lokální NMR byl umožněn zejména pokroky dosaženými ve vývoji velkoobjemových supravodivých magnetů. Od r. 1980 je firmou Oxford Instruments nabízen velkoobjemový 1,89 T supravodivý magnet pro celotělové aplikace, vyznačující se vynikající dlouhodobou stabilitou a homogenitou magnetického pole a kromě toho i mimořádnou hospodárností a bezpečností provozu. V r. 1980 byly v odborné literatuře prezentovány dvě techniky vhodné pro účely lokální NMR spektroskopie. První z těchto technik je založena na aplikaci speciálních vysokofrekvenčních cívek, tzv. povrchových cívek. Jak již tento název naznačuje, jsou tyto cívky, vyznačující se malými rozměry, umístěny přímo na povrchu měřeného objektu. Povrchové cívky umožňují měřit NMR spektra vysokého rozlišení z povrchových biologických tkání resp. z tkání ležících nepříliš hluboko v měřeném objektu. Vzhledem k této skutečnosti je technika lokální NMR spektroskopie, založená na využití povrchových cívek, vhodná např. pro studium metabolických stavů svalů, mozku. Druhá publikovaná technika lokální NMR je založena na využití statických gradientů vyšších řádů k vytvoření takové výsledné konfigurace statického magnetického pole, při které je signál NMR vysokého rozlišení generován pouze v centrální oblasti měřeného objektu. Tvar této centrální oblasti je přibližně kulový, její průměr je většinou několik cm a lze jej měnit. Vzhledem k tomu, že poloha oblasti vysoké homogenity magnetického pole je konstantní, lze měřit NMR spektra vysokého rozlišení v různých lokalitách měřeného objektu změnou jeho polohy v magnetu. Je zřejmé, že tato technika umožňuje získávat NMR spektra i z vnitřních orgánů lidského těla. Jako velice výhodná a perspektivní se jeví kombinace obou popsaných technik.

Lokální NMR spektroskopie je v současné době využívána zejména pro studium fosforových sloučenin obsažených v živých biologických organis-

mech. Fosforové organické sloučeniny se nacházejí v dostatečně velkých koncentracích ve většině biologických tkání a mají značný význam pro zajišťování jejich fyziologických funkcí. Již řadu let je např. známo, že fosforové metabolity mají zásadní význam pro přenos energie v živých biologických tkáních. Mnoho informací o těchto procesech lze získat zejména z kvantitativních údajů o změnách obsahu adenosintrifosfátu, fosfokreatinu a anorganických fosfátů v biologických tkáních. Na podkladě změn chemických posunů  $^{31}\text{P}$  anorganických fosfátů lze navíc měřit pH uvnitř živých buněk. V průběhu velmi krátké doby, která uplynula od prvních aplikací, se potvrdilo, že lokální  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopie je velice elegantní, bezpečná a efektivní metoda, umožňující bez chirurgických zákroků a tedy ve fyziologických podmínkách studovat metabolismus různých tkání a orgánů, identifikovat a určit rozsah různých onemocnění, zejména onemocnění ischemických, sledovat účinnost léčebných postupů a pod.

To, že lokální NMR spektroskopie je v současné době zaměřena hlavně na jádra  $^{31}\text{P}$ , neznamená, že nelze touto technikou měřit spektra vysokého rozlišení dalších jader obsažených v biologických tkáních. Nedávno byla publikována spektra  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ , získaná technikou povrchových cívek. Tato spektra dokazují, že přes řadu problémů, se kterými je měření spekter  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  biologických objektů spojeno, lze s aplikací lokální NMR i na tato jádra reálně počítat.

Závěrem lze konstatovat, že Damadianovy představy o rozsáhlých možnostech využití chemicky selektivní a z hlediska zdravotního velmi bezpečné techniky NMR pro účely lékařské diagnostiky se ukázaly jako naprosto správné. Je již nyní naprosto jasné, že dalšímu rozvoji této oblasti aplikací NMR bude věnována rostoucí pozornost. Lze předpokládat, že v blízké budoucnosti budou vyvinutá zařízení, umožňující aplikovat současně obě popsané techniky, tzn. jak techniku NMR zobrazování, tak i techniku lokální NMR.

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 M.Večerková. Redakční uzávěrka srpen 1981  
Pouze pro vnitřní potřebu.