

Československá spektroskopická společnost
ČESKOSLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST

Bulletin

37

Čs. spektroskopická spol.
KNIHOVNA
Příspěvek 148

1982

33. schůze hlavního výboru se konala dne 9. června 1982 na PF UK Bratislava.

Schůzi zahájil prof. Plško a řídil celý její průběh.

Z programu:

Dr. Špačková přednesla zprávu o činnosti předsednictva, které se v uplynulém období sešlo 7 x. Podala také informaci o možnosti udělovat cenu mladým spektroskopikům; zásady pro udělování ceny byly hlavním výborem schváleny.

Byl schválen plán odborné činnosti s připomínkou, aby bylo dbáno na co největší úspornost.

Ing. Pisárčík byl pověřen koordinací všech prací na slovenském názvosloví v oboru spektroskopie.

Byl projednán a schválen postup předsednictva při zajišťování tematického zájezdu na 23. CSI do Amsterdamu.

Ing. Kosina přednesl návrh rozpočtu na rok 1983 a oddůvodnil bilanci jednotlivých příjmových a výdajových položek. Upozornil na nutnost zvýšit výdaje o

položku na ceny pro soutěž mladých spektroskopiků a příspěvek Společnosti na tematický zájezd.

Ing. Kosina předložil návrh, aby příspěvek byl poskytnut formou úhrady vložného pro zasloužilé pracovníky Společnosti.

Předložený návrh byl schválen s tím, že vložné bude uhrazeno těm účastníkům tematického zájezdu, kteří se o činnost Společnosti v posledních letech nejvíce zasloužili. Poskytovat se bude výhradně na základě písemné žádosti účastníka. Celková plánovaná částka pro tento účel je 30.000.- Kčs. Pořadník žadatelů o příspěvek připraví předsednictvo pro podzimní zasedání hlavního výboru.

Návrh rozpočtu byl jednomyslně schválen.

Byl schválen návrh prof. Plška, aby v případě, že Bulharsko bude mít zájem o pořádání příštího CSI, Čs. spektroskopická společnost tento návrh podporovala.

S o u t ě ž o nejlepší odbornou práci
z oboru spektroskopie
/pro mladé spektroskopiky/

Ve snaze přispět k zvýšení odborné úrovně čs. spektroskopie vyhláší Čs. spektroskopická společnost soutěž o nejlepší odbornou práci roku pro mladé spektroskopiky. Do soutěže, vyhlášené vždy začátkem roku, budou přijímány práce z oboru spektroskopie:

- 1/ původní
- 2/ ne starší než 3 roky
- 3/ které nebyly dosud jinak odměněny, ale byly publikovány /doklad o publikaci je třeba doložit/
- 4/ autorů do 35 let /pokud existují spoluautoři, je nutno přiložit jejich prohlášení s přesným vymezením podílu práce/.

Soutěž bude uzavřena každoročně k 1. říjnu, do té doby nutno zaslat přihlášku s osobními údaji a 2 exempláře práce.

Odbornou úroveň a vhodnost zasláné práce budou posuzovat 2 zástupci Čs. spektroskopické společnosti, pracující v daném oboru, kteří budou navrženi předsednictvem hlavního výboru; to potom rozhodne a schválí závěrečné pořadí a stupeň ohodnocení. Do konce roku bude oznámen výsledek a vybrané práce budou odměněny diplomem a příslušnou peněžitou částkou.

I. cena bude 2000 Kčs, II. cena - 1000 Kčs, III. cena - 500 Kčs.

Veškeré finanční krytí této soutěže bude hrazeno z prostředků Čs. spektroskopické společnosti.

Rámcový plán odborných akcí na rok 1983

Tematický zájezd na 23. CSI /Colloquium Spectroscopicum Internationale/ ve spolupráci s Čedokem
/červen, Amsterdam, 7 dnů/

Sekce optické atomové spektroskopie

- a/ 27. pracovní schůze
téma: a/ Optimalizace analytických programů a podmínek
b/ Vývojové trendy atomové optické spektroskopie
/červen, Brno, 2 dny/
- b/ Seminář zahraničních firem
/duben, Brno, 2 dny/
- c/ Seminář k problematice servisu a údržby spektrálních přístrojů a zařízení
/říjen, Ostrava, 2 dny/

OS spektroskopie nevodivých materiálů

- a/ v rámci plenární schůze "Nové poznatky o procesech buzení nevodivých materiálů"
/červen, Brno, 1/2 dne/
- b/ VII. seminář emisní atomové spektroskopie ve spolupráci s Krajskou pobočkou SChS při SAV
/leden, Košice, 4 dny/

OS spektroskopie kovů

v rámci plenární schůze "Uplatnění spektroskopie při využívání druhotných surovin"
/červen, Brno, 1/2 dne/

OS laserové mikroanalýzy

v rámci plenární schůze "Rušivé vlivy procesu laserové mikroanalýzy"
/červen, Brno, 1/2 dne/

OS automatické spektrometrie v hutnictví

- a/ v rámci plenární schůze "Problematika kalibrace a rekaliibrace automatických spektrometrů"
/červen, Brno, 1/2 dne/
- b/ kurz "Automatická spektrometrie" ve spolupráci s Domem techniky Ostrava
/III. čtvrtletí, Ostrava, 5 dnů/
- c/ firemní den ve spolupráci s Made in publicity
/I. čtvrtletí, Brno, 2 dny/

OS atomové absorpční a plamenové spektroskopie

seminář na téma: Nové směry rozvoje přístrojové techniky a metod AAS
/červen, Brno, 3 dny/

Sekce_molekulové_spektroskopie

OS_vibrační_spektroskopie

- a/ Kurz vyhodnocování vibračních spekter
/únor, Praha, 4 dny/
- b/ 2 semináře z oboru interferometrie a nové směry v IČ a Ramanově spektroskopii

OS_elektronové_spektroskopie_a_fotochemie

- seminář /s 3 přednáškami/
/II.čtvrtletí, Praha, 1 den/

OS_spektroskopie_pevného_stavu

- a/ schůze "Využití synchrotronního záření při studiu pevných látek"
/březen, Praha, 1 den/
- b/ schůze "Laserová spektroskopie a její aplikace na dielektrické látky"
/květen, Praha, 1 den/
- c/ schůze na tema "Luminiscence"
/září, Praha, 1 den/

OS_magnetické_a_resonanční_spektroskopie

- a/ 11. NMR seminář
/květen, Valtice, 3 dny/
- b/ 10. EPR seminář
/květen, Pezinská Baba, 3 dny/
- c/ Letní škola NMR spektroskopie /pro začátečníky/
/srpen, Brno, 5 dnů/

Sekce_speciálních_spektroskopických_metod

OS_lokální_elektronové_mikroanalýzy

Postgraduální seminář o elektronové mikroanalýze a rastrovací elektronové mikroskopii
/říjen, Stará Lesná, 5 dnů/

OS_rentgenová_spektroskopie

- a/ Kurz RTG spektroskopie /pro pokročilé/
/květen, Klučenice, 5 dnů/
- b/ pracovní schůze - téma neurčeno
/říjen, Praha, 1 den/

OS_hmotnostní_spektrometrie

- a/ pracovní schůze
/květen, Praha, 1 den/
- b/ 3.čs.konference o jiskrové hmotnostní spektrometrii ve spolupráci s VÚST A.S.Popova
/září, Praha, 4 dny/
- c/ pracovní schůze "organická hmotnostní spektrometrie"
/říjen, Praha, 1 den/

OS_instrumentálních_radioanalytických_metod

Konference IAA 83
/červen, Klučenice, 5 dnů/

OS_Mössbauerovy_spektroskopie

pracovní schůze "Využití Mössbauerovy spektroskopie ve spojitosti s jinými spektr. metodami"
/říjen, Praha, 1 den/

OS_elektronové_a_iontové_spektroskopie

seminář "Spektroskopické metody analýzy povrchů"
/II. - III.čtvrtletí, Liblice, 3 dny/

Komise_pro_spektroskopické_metody_monitorování_životního_prostředí

seminář SMMŽP
/květen, Klučenice, 5 dnů/

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

Dňa 10. júna 1982 sa konala 26. pracovná schôdza sekcie optickej atómovej spektroskopie v Bratislave. Tématom zasadnutia bolo: Využitie výpočtovej techniky v atómovej spektroskopii.

Schôdzu pripravil a riadil prof. Ing. Eduard Plško, DrSc.

Na program schôdze bola prednáška:

D. S i m i ć , Tehnološko-metalurški fakultet Univ., Beograd: Recent advances of a double plasma arc as a spectrochemical light source /s filmovou ilustráciou/.

Prednáška doc. Simićovej reprezentovala podrobný prehľad o vlastnostiach a parametroch dosiahnutých rôznymi typmi zdrojov žiarenia využívajúcich dvojitý oblúk rotujúci v magnetickom poli. Osobitne inštruktívny bol film snatý rýchlobežnou kamerou. Prednáška značne prispela ku informovanosti našich pracovníkov z výskumu i praxe o možnostiach zlepšenia dôkazuschopnosti a spoľahlivosti výsledkov spektrochemických analýz za použitia zdrojov budenia nového typu. O aktuálnosti uvedenej tematiky svedčí i bohatá diskusia a to ako po prednáške tak i v osobnom styku s doc. Simićovou. Druhá prednáška podala systematickým spôsobom princípy hardware samočinných počítačov používaných pre riešenie analytických problémov. Obsah tejto prednášky sa stretol so značným ohlasom najmä u pracovníkov z praxe.

Ivan N o v o t n ý , PF UJEP, Brno: Počítač jako součást chemické instrumentace.

Malé počítače se v poslední době staly nedílnou součástí chemické instrumentace. Slouží nejen ke zpracování experimentálních dat a k výpočtům, ale i jako univerzální instrumentální jednotka. Svedčí o tom i v současné době propagovaný výraz CACH - computer aided chemistry.

Malý počítač dovede uchovávat informace z čidel a zpracovávat je podle požadavků obsluhy, dovede reagovat na různé

pokyny a přizpůsobovat svoji činnost nově vzniklé situaci. K požadované činnosti přimějeme počítač zadáním vhodné zvolené programu.

Limitujícím faktorem nasazení mini nebo mikropočítače v chemické laboratoři je často problém interface mezi centrální procesorovou jednotkou /CPU/ a perifériemi, které se mohou navzájem lišit v mnoha parametrech. Různá je zejména forma signálu a rychlost snímání z detektorů, která může být od 10 - 50 000 bodů/s.

Spojení s centrální procesorovou jednotkou je možné výhodně realizovat univerzálním asynchronním vysílačem/přijímačem UART, který přijímá paralelní slova a konvertuje je seriový řetězec a naopak. Potom je možné používat standardní interface typu TTY. Tímto způsobem je možné na CPU připojovat různé typy vstupních i výstupních periferních zařízení.

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiálů

Dňa 11. júna 1982 sa konala 14. pracovná schôdza odbornej skupiny spektroskopie nevodivých materiálov v Bratislave.

Schôdzu pripravila a riadila Dr. Jana Kubová.

Odzneli prednášky:

Š. G e r g e l y, J. R i š o v á, J. M o c á k, I. B e n - k o v s k ý, ČHTF SVST, Bratislava: Stanovenie stopových obsahov látok metódou adičnej krivky.

V uvedenej práci sa predkladá nový prístup pri určení neznámej koncentrácie c_0 pomocou adičnej metódy v AES. Tento nový prístup je založený na využití výpočtovej techniky, čo umožňuje nielen niekoľkonásobne skrátiť celkový čas analýzy, ale získať tiež presnejšie a hodnovernejšie informácie o vzorke v porovnaní s doterajšími postupmi. Nový spôsob určenia neznámej koncentrácie c_0 spočíva v hľadaní najoptimálnejších hodnôt parametrov b , c_0 vo funkcii $\Delta Y_i = b \cdot \log / 1 + \frac{c_i}{c_0} + \Delta Y_0$,

kde $\Delta Y_i = Y_i - Y_R$, $Y_R = \log \Phi_R$; index i sa vzťahuje na prídavok, index 0 na pôvodnú vzorku, c_i - koncentrácia i -tého prídavku, c_0 - pôvodná koncentrácia vzorky, b - konštanta z Lomakinovho-Scheibeho vzťahu, index R sa vzťahuje na porovnávajúcí prvok, Φ - intenzita žiarivého toku.

Súčasťou príspevku je výpis programu, ktorý umožňuje variabilne vykonávať všetky úkony, potrebné pri spracovaní údajov v AES, ako je vstup hodnôt v rôznej forme, korekcia na porovnávajúcí prvok a pozadie, transformácia na l - hodnoty, vylúčenie odľahlých výsledkov, výpočet štatistických parametrov a pod.

S určitou obmenou je možné v práci uvedený postup určenia neznámej koncentrácie použiť aj v iných oblastiach analytickej chémie.

E. P l š k o , Geologický ústav University Komenského, Bratislava: Systematické chyby v spektrochemickej analýze a možnosti ich odstránenia.

Pri stanovení stopových prvkov v granitoidných horninách sa sledoval vplyv ľudského faktoru, kalibračných štandardov, spektrálneho prístroja a zdroja budenia na dosiahnuté výsledky. Zistilo sa, že ako zručnosť pracovníka, tak i spôsob prípravy kalibračných štandardov má významný vplyv na správnosť výsledkov spektrochemického stanovenia. Naproti tomu sa zmena prístroja na výsledku analýzy významne neprejavuje.

Záverom sa konštatuje, že rozdiely výsledkov získaných na štandardných referenčných materiáloch na rôznych pracoviskách značne prevyšujú chybu správnosti spektrochemického stanovenia, čo možno vysvetliť nedodržiavaním niektorých základných experimentálnych požiadaviek.

Cielom diskusie na tému "Súčasný stav spektrografických metod analýzy nevodivých materiálov v ČSSR" bolo zvýšiť vzájomnú informovanosť pracovníkov v tejto oblasti. Informácie boli predložené písomne podľa požadovaných bodov a to: vybavenie pracoviska, hlavné typy používaných metodík a analyzovaných materiálov, sledované prvky. Tieto údaje po spracovaní poskytneme všetkým pracoviskám našej špecializácie. V informatívnom referáte sme požadovali uviesť i najzávažnejšie okruhy otázok, ktorým by mala byť venovaná pozornosť a tieto údaje využijeme pri zostavovaní plánu práce OS nevodivých materiálov pre nasledujúce obdobie. Okrem písomne predloženého materiálu sa v živej diskusii predebatovali aktuálne problémy, ktoré sa na niektorých pracoviskách vyskytujú, ako je napr. problém získania stabilných zdrojov budenia a problém opráv takých typov prístrojov, ktoré vlastní väčšina spektrálnych laboratórií.

Odborná skupina, atomové absorpčná a plamenové spektroskopie

Dňa 11. júna 1982 sa konala 11. pracovná schôdza odbornej skupiny atomovej absorpčnej a plamenovej spektroskopie v Bratislave.

Schôdzu pripravil a riadil Ing. Vladimír Streško, CSc.

Boli prednesené tieto prednášky:

M. V a č k o v á , L. S m i r n o v á , M. Ž e m b e r y - o v á , Katedra analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava: Využitie separačných metód na rozšírenie aplikovateľnosti AAS.

Potreba analyzovať mnohozložkové systémy s rôznym zastúpením jednotlivých zložiek a riešenie niektorých zložitých analytických problémov si vyžadujú často spájať rôzne analytické metódy. Pri vysokoselektívnej metóde AAS je spoje-

nie s niektorou, najmä separačnou metódou nutné napr. pri rozlíšení foriem, v ktorých je kov viazaný: anorganická Hg, organo-ortuť, formy arzénu, Cr^{VI}, Cr^{III} a pod., alebo keď vzorka svojím fyzikálnym či chemickým stavom nie je vyhovujúca pre priame meranie atomizácie prvku. Používa sa najviac kvapalinová extrakcia, destilácia, zrážanie a adsorpcia, výmena iónov, chromatografické metódy.

Bol vypracovaný postup pre stanovenie mikrogramových množstiev Fe, Sb a Pb v kyslých a matečných lúhoch z chemickej výroby. Vzhľadom k tomu, že interferencie síranov nebolo možné odstrániť ani korektorom pozadia, ani vhodným programom predúpravy a deštrukcie matrixu vzorky v grafitovej kyvete, bola zvolená úprava vzoriek mimo kyvety. Bola použitá metóda výmeny iónov, ktorá z ekonomických aj prevádzkových dôvodov je aj v podmienkach závodných kontrolných laboratórií vhodná separačná technika. Na silne bážickom anexe československej výroby OŠTION AT 0409 boli ióny SO₄²⁻ vymenené za neinterferujúce ióny NO₃⁻. Eluáty z kolony sa po vhodnom riedení nastrekovali mikropipetou do grafitovej kyvety Perkin-Elmer HGA-72. Stanovenie stopových množstiev Fe, Sb a Pb v síranových lúhoch za týchto podmienok nebolo zatážené systematickou chybou.

Problém nevhodnosti matrixu bol aj pri stanovení stopových množstiev arzénu v odpadnej kyseline sírovej, odberanej z chemickej výroby. Pre 10⁵ násobný prebytok SO₄²⁻ oproti As nebolo možno vzorku riediť natoľko, aby sa interferencie dali korigovať prístrojom. Pre vypracovanie postupu analýzy sa použila kombinácia izotachoforézy, ako separačnej metódy a metódou AAS s bezplamennou atomizáciou. Pre úspešnú separáciu As do samostatnej zóny bolo potrebné vybrať vhodné spacery, vyhovujúce aj pre meranie signálu atomizácie As. Štúdium rozkladných kriviek a kriviek atomizácie umožnilo nájsť vhodné látky, ktoré v nepatrných množstvách prítomné v zóne As nerušili. Nevhodnými elektrolytmi sa ukázali napr. mravčany, ako výhodné sa ukázali jantary, kapronany, resp. histidín ako protiión. Kalibračné krivky, zostrojené pre čisté štandardné roztoky As^V a pre roztoky, ktoré obsahovali možné sprievodné látky v izotachoforeticky oddelenej zóne As^V ukázali veľmi tesnú koreláciu. Vypracovaný postup umožnil použiť metódu AAS s elektrotermickou atomizáciou pri analýzach v materiáli, v záseade nevhodnom pre túto metódu.

M. Š p a n k o v á , L. S m i r n o v á , Katedra analytickej chémie PFUK, Bratislava: Stanovenie ťažkých kovov v biologickom materiáli metódou AAS.

Príspevok sa zaoberal stanovením stopových množstiev ťažkých kovov Cd, Pb, Cu vo vnútornostiach ošipaných /pečen, ľadvin, pľúca, slezina/ vo výrobnom mäse a vnútornom tuku, pričom sa sledoval prienik týchto kovov z vnútornosti smerom do podkožného tuku.

Na mineralizáciu vzoriek bola použitá: suchá cesta a hydrolyza s HNO₃/10 M/. Množstvá kovov obsiahnuté vo vzorkách sa stanovovali: a/ priamo v mineralizáte bezplamennou technikou AAS /vzorky mineralizované obidvomi spôsobmi/, b/ po extrakčnom na-koncentrovaní a meraní signálu absorpcie kovov plamennou technikou AAS z prostredia organického rozpúšťadla. Na extrakciu

bol použitý synergický systém:trifluoroacetyl-izobutyryl-metán /TABM/, $c=1.10^{-2} \text{ mol/l}^{-1}$ a tri-n-oktylfosfinoxid /TOPO/ $c=5.10^{-3} \text{ mol/l}^{-1}$, org.rozpúšťadlo - xylén /vzorky mineralizované suchou cestou/. c/ po extrakčnom nakoncentrovaní a meraním signálu absorpcie kovov bezplameňovou technikou AAS systémom TABM-TOPO /2:1/ z prostredia xylénu /vzorky mineralizované hydrolýzou HNO_3 /.

Zistené množstvá kovov vo vyšetrovaných vzorkách vyhovujú dovolenému množstvu cudzorodých látok v požívatinách. Najviac Cu obsahuje pečeň, najmenej vnútorný tuk. Obsah olova klesá smerom od pečene k vnútornému tuku. Aj množstvá Cd sú v prípustnej norme, najviac ho obsahujú ľadviny, najmenej vnútorný tuk.

Potvrdil sa predpoklad, že kovy pôvodne uložené v pečeni a ľadvinách difundujú vnútornými orgánmi, najnižšie množstvo je vo vnútornom tuku. Zvýšený obsah Pb v škvarenej masti pochádza pravdepodobne z technologického procesu spracovania slaniny určenej na vyškvarovanie.

O. P a l u š o v á , M. U r s i n y o v á , Výskumný ústav preventívneho lekárstva, Bratislava: Sledovanie rušivých vplyvov pri stanovení ortuti v biologických materiáloch AAS - metódou studených pár.

Pri sledovaní ortuti v biologických materiáloch sa venovala zvýšená pozornosť spôsobu rozkladu vzoriek /vlasy, krv, nekroptický materiál/ čistote chemikálií a použitým redukčným činidlám.

Najlepšie sa osvedčila mineralizácia v uzavretom systéme, kde bola výťažnosť metódy 94,5-100%. Rozklad vzoriek v Phillipsových a mineralizačných bankách podľa Kjeldahla nezaručovala požadovanú výťažnosť, ako aj metóda lyofilizácie bola nevhodná, pretože nespĺňa analytické parametre.

Použitie chemikálie musia byť čistoty p.a. a bez stôp ortuti. Na priamu redukciu ortuti sa používajú redukčné činidlá SnCl_2 a NaBH_4 . Oba spôsoby redukcie sú temer ekvivalentné čo sa týka citlivosti, presnosti a medze stanoviteľnosti. Rozdiel je v tvare absorpčného signálu a v dĺžke analýzy. Väčšina používaných kyselín na rozklad vzoriek má len malý, alebo žiadny vplyv na absorpčný signál pri obsahu do 5% pre obe redukčné činidlá.

E. M a r t i n y , V. S t r e š k o , Geologický ústav UK, Bratislava: Možnosti sledovania nízkych koncentrácií cézia v geologických materiáloch metódou AAS.

Nízky budiaci potenciál spektrálnej čiary cézia 852,1 nm síce umožňuje stanovenie cézia metódou atómovej emisnej plameňovej spektrometrie s lepšou citlivosťou ako je tomu pri atómovej absorpčnej spektrometrii, avšak emisná metóda je zaťažovaná viacerými rušivými vplyvmi. Z toho dôvodu sa uprednostňuje absorpčná metóda i keď v tomto prípade množstvo voľných atómov v základnom stave je čiastočne znižované vplyvom ionizačného potenciálu, ktorý v danom prípade je veľmi nízky. Okrem toho, rezonančná čiara cézia má najvyššiu vlnovú dĺžku zo všetkých prvkov stanovených atómovou absorpciou, preto je potrebné,

aby používané prístroje boli vybavené monochromátorom a fotonásobičom citlivými v tejto spektrálnej oblasti.

Z uvedeného dôvodu autori sledujú možnosti stanovenia cézia v silikátových horninách atómovou absorpčnou spektrometriou za použitia acetylén-vzduchového plameňa. Porovnávajú výsledky získané v kyslom a alkalickom prostredí, pričom vzhľadom na veľmi nízke obsahy cézia v analyzovaných vzorkách využívajú nabohtenie s fosfomolybdenom amonným. Spoľahlivosť navrhovaného analytického postupu bola overená analyzovaním štandardných referenčných materiálov.

M. Š u c m a n o v á , E. Š u c m a n , Vysoká škola veterinárni, Brno: K možnostem zpracování výsledků AAS pomocí malých stolních počítačů "off-line".

Přestože jsme v současnosti svědky vysokého stupně automatizace AAS a používání mikroprocesorů jako integrální součásti přístrojů pro řízení měřicího procesu i vyhodnocování dat, je stále ještě využíváno mnoho přístrojů starší výroby bez mikroprocesorového vybavení. Jednou z možností, jak zkvalitnit a zrychlit zpracování analytických dat v těchto případech, je použití stolních programovatelných počítačů "off-line". Byl vypracován program ATOMAB 1 pro maďarský stolní programovatelný počítač EMG 666, který umožňuje zpracování výsledků měření AAS, prováděný metódou kalibrační přímky /MKP/, či metódou standardních přídavků /MSP/.

Pro případ MKP jsou počítány parametry kalibrační přímky a jejich 95%ni intervaly spolehlivosti, pás spolehlivosti kalibrační přímky a korelační koeficient. Pro jednotlivé vzorky pak vždy jejich koncentrace a příslušný 95%ni interval spolehlivosti. V případě MSP rovněž na hladině významnosti =0,05 parametry standardní přímky, korelační koeficient a výsledná koncentrace ve vzorku s příslušnými intervaly spolehlivosti.

Výstup je řešen na připojený psací stroj CONSUL 260 /součást sestavy EMG 666/, eventuálně je možno použít i výstup na souřadnicový zapisovač NE 2000 pomocí programu PLOTTER.

Bohumil Ž i t ň a n s k ý , Čs.metrologický ústav, Bratislava: Využitie výpočtovej techniky v AAS.

Metrologická hodnota spektrometrov pre AA je daná kvalitou prístroja AAS a výpočtová technika iba zvyrazňuje efektivnosť práce s nimi. Výpočtová technika /VT/ urýchľuje prenos dat a ich záznam či na magnetickú pásku alebo magnetický disk, čím sa podstatne skracuje čas meracích prác a znižujú sa nežiaduce časové závislosti signálu na teplote prístroja, horáka, znižuje sa dôsledok zanesenia horáka produktami acetylénu a rozprašovaných solí a pod.

VT umožňuje veľmi rýchle urobiť potrebné aproximácie, regresné analýzy kalibračných kriviek a pre vyhodnocovanie neznámych vzoriek umožňuje zvoliť optimálnu funkciu a to úplne automaticky, bez zásahu experimentátora - iba podľa vhodne zvolených matematických a štatistických kritérií. Použitím VT experimentátor môže pracovať s menším počtom kalibračných

roztokov a nemusí sa snažiť za každú cenu, pre každý prípad získať pre kalibráciu lineárnu závislosť $A : c$.

Pre práce v AAS vystačíme s malou výpočtovou technikou, 2000 programových krokov v internej pamäti počítača zpravidla plne postačí. Dá sa však veľmi dobre pracovať i s podstatne menšou pamäťou - je iba žiaduce predmetný algoritmus vhodne rozdeliť do blokov vzájomne sa privolávajúcich.

Na našom pracovisku sme vypracovali plne automatický systém merania a vyhodnotenia nameraných dat v AAS, pričom systém VT pracuje "on line". Kalkuluje a testuje kalib. funkciu podľa originálneho autorovho algoritmu, ktorý sa zvlášť dobre hodí tiež pre metodu prídavkov, kde tiež neplatí lineárny priebeh kalibračnej funkcie. Použitá výpočtová technika poskytuje výsledné hodnoty vo forme definitívneho údaju v jednotkách, v ktorých chceme pracovať.

Odborná skupina automatické spektrometrie v hutníctví

12. pracovní schůze odborné skupiny se konala dne 11. června 1982 v Bratislavě. Schůzi připravil a řídil Ing. Karel Kuboň, CSc

Byly předneseny přednášky:

Karel Kuboň, VZÚ NHKG, Ostrava: Automatizovaný systém analytické kontroly ocelárny /ASAK/.

Je popsán nový automatizovaný systém analytické kontroly ocelárny na základu automatického vakuové optického spektrometru Polyvac řízeného minipočítačem PDP 8 E DEC /anal. program kovů/ a automatického rentgen-fluorescenčního spektrometru TXRF řízeného minipočítačem PDP 8 E DEC /oxidické materiály a kovy/, doplněných dvěma analyzátory Infracarb pro stanovení C a S.

Nová kontrolní analytická stanice je spojena s 2 mísicí a pecními plošinami 6 ocelářských pecí podtlakovou potrubní poštou, na analytické přístroje účelně navazují linky pro úpravu analytických vzorků ve stanici. Pomocí displejů je zajištěno spojení s řídicím počítačem EC 1010 instalovaným pro ASRTP ocelárny. Dosahované doby čekání na analýzu od odběru vzorku je u předzkoušek oceli 4 min./C, Mn, P, S, Al a další prvky/, u surového železa 5 min./C, Mn, Si, P, S/ a u ocel. strusek 6 min. /Fe, CaO, SiO₂, P₂O₅ a basicita -

$$B = \frac{CaO\%}{SiO_2\% + 0,65 P_2O_5\%} /$$

Důkladná pozornost byla věnována kalibraci analytických přístrojů, vyhodnocení spolehlivosti výsledků a optimalisaci funkcí.

Vývoj a realizace subsystému vyžadoval týmovou spolupráci vědeckých pracovníků v oboru spektrální analýzy s širokým okruhem specialistů ve výpočetní technice a elektronice, projektantů a technologů,

Z. Ersepké, VZÚ NHKG, Ostrava: Přehled rentgenových fluorescenčních spektrometrů.

V přehledu byly probrány a porovnány tyto typy spektrometrů:

1. Laboratorní spektrometry s buzením rtg lampou - střední a velké
 - 1.1 Vlnově disperzní
 - 1.1.1 Simultánní
 - 1.1.2 Sekvenční
 - 1.1.3 Hybridní
 - 1.2 Energodisperzní
2. Malé mobilní nebo přenosné laboratorní a provozní spektrometry a radionuklidy, pracující s:
 - 2.1 Rossovými filtry a proporcionálním detektorem /vlnová disperze/
 - 2.2 S proporcionálním detektorem v kombinaci s amplitudovým analyzátozem /energetická disperze/
3. Speciální "ON LINE" spektrometry s linkami pro úpravu vzorků. Byly porovnány spektrometry těchto výrobců: ARL, Burevestnik EPAX, Jeol, KeveX, Mikrospec, Philips, PGT, Siimadzu, Siemens, Teltron, Tracor Northern, Outokumpu, Ortec, Rigaku a Zeiss. Obchodní novinkou bylo uvedení spektrometrů s takovou disperzí, že umožňují stanovit vedle sebe různá mocenství přechodových prvků, např. Fe²⁺ vedle Fe³⁺ nebo Al kovový vedle Al vázaný v oceli a pod. japonskými firmami /Shimadzu, Rigaku/.

Zdeněk Svatoš, Motorlet n.p., Praha: Současné optické spektrometry a jejich technické srovnání.

V současné době a v současných podmínkách je stále důležitější a zároveň stále obtížnější orientovat se v nabídce přístrojů a zařízení pro OES na světovém trhu-liter./1/ uvádí na př.19, resp.20 výrobců v oboru OES a ICP. Cílem této přednášky je poskytnout základní přehled o stavu techniky v tomto oboru z hlediska potřeb potenciálního uživatele.

Přednáška obsahuje přehled a charakteristiku nejvýznamnějších firem /ARL, BAIRD, HILGER, PHILIPS/ a jejich nejdůležitějších výrobků a srovnání jejich technických zvláštností dle bloků-buzení, spektrometr, odečet a zpracování výsledků. Stručně je zmíněna situace v servisu jednotlivých firem v ČSSR a některých významných uživatelé. Samostatně je uveden přehled a srovnání v současné době velmi aktuálních a důležitých mobilních spektrometrů /ARL, BAIRD, SPECTRO/. Následuje stručná informace o některých v ČSSR dosud méně známých producentech /SIEMENS, JOBIN-VYON, LABTEST, KONTRON, INSTR.LABORATORY atd./ a jejich přístrojích. V závěru je popsána situace a perspektivy ve výrobě pro tento obor v SSSR /dle /2//.

Přednáška s obdobným zaměřením, poněkud menšího rozsahu, byla přednesena na semináři v Havířově v březnu 1982 a otištěna /3/. Literatura:

- /1/ Internat. Laboratory 11, No.9 /1982/
- /2/ Orlova, S.A., Podmošenskája, S.V., Trilesnik, I.I., Fridman, M.G., Zav.Labor.48, No.2, 40 /1982/
- /3/ Svatoš, Z., "Současná instrumentace v oboru automatické optické emisní spektrometrie", ve sborníku Nové metody emisní optické spektrometrie /Dům techniky ČSVTS Ostrava 1982/, str. 74-79

SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina vibrační spektroskopie

4. pracovní schůze se konala dne 26. května 1982 v Praze na téma "Číslíkové zpracování dat ve vibrační spektroskopii". Schůzi připravil a řídil Dr. B. Strauch, CSC

Byly předneseny přednášky:

K. H e r z o g , Technische Universität, Dresden: Zur Optimierung des Messdatenerfassungsprozesses bei der rechnergekoppelten IR-Spektroskopie.

K. S c h a a r s c h m i d t , Technische Universität, Dresden: Computer - aided Storage and Retrieval of Infrared Spectra.

Odpoledne byla realizována praktická demonstrace vyhledávacího programu na systému Specord IR 75 + KSR 4100 v laboratoři Dr. M. Jakoubkové na ÚTZCHT ČSAV v Praze, Suchbátka. Předvádění úloh /Dr. Schaarschmidt/ provázela diskuse za hojně účasti návštěvníků semináře.

Odborná skupina elektronové spektroskopie a fotochemie

11. pracovní schůze se konala dne 5. května 1982 v Praze. Schůzi připravil a řídil Ing. Miloš Nepraš, CSC

Byly předneseny přednášky:

Milán S o u č e k , ÚOCHAB ČSAV, Praha: Aromatická nukleofilní fotosubstituce.

Ze čtyř dosud známých typů aromatické nukleofilní fotosubstituce byla v přednášce věnována pozornost zvláště typům S_N2 a S_R+N1 . U bimolekulární nukleofilní substituce byl diskutován vliv aktivujících elektronakceptorových substituentů, nutnost přítomnosti dobré nukleofugní skupiny, vliv rozpouštědla na kvantové výtěžky a regioselektivita reakce u derivátů benzenu, naftalenu, bifenyly a azulenu. U substituce S_R+N1 byl ukázán rozhodující vliv elektronodonového substituentu a jeho polohy na průběh reakce, byl diskutován vliv oxidačních činidel na kvantový výtěžek reakce u "nesprávně" substituovaných benzenů a pozornost byla věnována výběru nukleofilu při kvantitativních studiích.

U obou typů substitučních reakcí byly podrobně rozebrány jejich mechanismy. Byly demonstrovány techniky /záblesková fotolýza v nanosekundové oblasti, sensibilizace a zhášení reakcí, aplikace fluorescence a fosforescence, ESR a CIDNP/ použité při hledání a identifikaci nestálých meziproductů a pro rychlá kinetická měření.

V závěru bylo poukázáno na důležitost studia aromatické nukleofilní fotosubstituce s ohledem na ekologické problémy způsobené zneužíváním pesticidů a krátce byl nastíněn výhled dalšího výzkumu v této oblasti.

Bohuslav G a š , VÚOS, Pardubice-Rybitví: Využití absorpční spektrofotometrie pro analýzu vicesložkových směsí.

Absorpční spektrofotometrie ve viditelné a ultrafialové oblasti elektromagnetického spektra /v intervalu vlnových délek 200 až 900 nm/ je už velmi dlouhou dobu využívána k účelům kvantitativní analýzy. Nižší "selektivita" absorpční spektrofotometrie však často ztěžuje její použití pro analýzu složitějších směsí. Je-li analyzovaná směs složena z několika dobře definovaných látek /dále složek/, které máme k dispozici v čistém stavu a je-li splněna platnost Lambertova-Beerova zákona, tj. linearita mezi koncentrací látky a absorpční jak pro jednotlivé složky, tak pro jejich směsi, lze pro vyhodnocení spekter analyzovaných směsí použít lineární regresi metodou nejmenších čtverců.

Označme c_j hledanou koncentrací složky j ; $j=l, \dots, n$, kde n je počet složek. Dále označme $a_{ij}=l \cdot \epsilon_{ij}$, kde ϵ_{ij} je molární absorpční koeficient složky j při vlnové délce λ_i ; $i=l, \dots, k$; k je tloušťka vrstvy měřených roztoků, jako v_i označme absorbance analyzované směsi při vlnové délce λ_i .

Po zavedení maticového formalismu lze vypočítat hledané koncentrace složek v analyzované směsi podle vztahu:

$C = A^{-1} A^T V$ C je sloupcový vektor koncentrací c_j , A je obdélníková matice rozměru k, n veličin a_{ij} , V je sloupcový vektor absorbancí v_i .

Dále je možno vypočítat některé statistické veličiny, které umožňují posoudit spolehlivost získaných výsledků a indikují, není-li porušen Lambertův-Beerův zákon nebo nejsou-li ve zkoumané směsi přítomny další látky.

Pro využití popsané metody je nutno mít k dispozici spektrofotometr s číslicovým výstupem. V našem případě byl tvořen spektrofotometrem s připojeným číslicovým voltmetrem a děrovačem pásky, které jsou spouštěny pulsy odvozenými z pohybu monochromátoru ve spektrofotometru. Děrné pásky jsou zpracovávány na malém počítači, který provádí zmíněné matematické operace a tiskne protokol výsledků analýzy a jejich statistické zhodnocení.

Metoda se osvědčila zejména jako rychlá rutinní kontrola při kvantitativní analýze směsí, jako jsou např. směsná barviva nebo farmaceutické výrobky.

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

20. pracovní schůze se konala dne 24. března 1982 v zasedací síni n.p. Lachema v Brně. Schůzi připravil a řídil Dr. Miroslav Holík, CSC.

Byly předneseny přednášky:

S. H e ř m á n e k, Ústav anorg. chemie ČSAV, Praha: NMR prvků třetí skupiny.

Souhrn nedodán

K. Š v é d a, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Zpracování výsledků měření.

Souhrn nedodán

A. L y č k a, Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice-Rybitví: ^{15}N NMR organických látek.

Význam NMR spektroskopie isotopů dusíku spočívá v tom, že je možné sledovat látku, které obsahují atomy dusíku -3 až 5-ti mocné, dusík 1-3 vazný, dusík s koordinačním číslem 1-6, přičemž všechny tyto strukturní změny jsou velmi dobře postizitelné vzhledem k tomu, že chemické posuny dusíku jsou v rozmezí ca 1000ppm, ^1H ca 20 ppm; ^{13}C ca 250 ppm/. Dusík se v přírodě vyskytuje jako směs isotopů $^{14}\text{N}/99,635\%$, $I=1$, relativní citlivost vůči ^{13}C NMR = 5,7 /obojí v přirozeném zastoupení// a $^{15}\text{N}/0,365\%$, $I=1/2$, relativní citlivost vůči ^{13}C NMR = 0,022 /obojí v přirozeném zastoupení//. Zdálo by se tedy, že je výhodnější měřit ^{14}N NMR spektra. Vzhledem k tomu, že ^{14}N má kvadrupolový moment, uplatňuje se relaxace kvadrupolovým mechanismem, relaxační doby jsou velmi krátké a odpovídající pološířky signálů jsou výjimečně v jednotkách Hz, obvykle však 10 - 1500 Hz. Při respektování relaxačního mechanismu je pak z praktického hlediska citlivost ^{14}N NMR menší než ^{13}C NMR a vzhledem k velkým pološířkám může dojít k překryvu signálů. Výhodně lze pomoci ^{14}N NMR měřit např. kvarterní soli a nitrolátky, dále pak obecně látky s jedním typem dusíku.

Dusík - 15 má spin 1/2, pološířky signálů řádově desetiny, výjimečně jednotky Hz a ^{15}N NMR je velmi výhodnou metodou ke

sledování látek obsahujících i několik atomů dusíku podobně vázaných /např. v polypeptidech/. Zásadní nevýhodou je mimořádně nízká citlivost znásobená navíc dlouhými relaxačními časy /jednotky až stovky sekund/; komplikace rovněž vnáší i záporná hodnota gyromagnetického poměru, protože při nevhodně volených experimentálních podmínkách /způsob ozařování/ se může stát, že se získá signál s daleko menší intenzitou než v optimálním případě nebo se nezíská signál vůbec. V případě jádra ^{15}N se uplatňují různou měrou prakticky všechny možné relaxační mechanismy. Je proto třeba opatrně přejímat data z literatury. Důležitou otázkou v NMR spektroskopii je otázka standardů. Zatím nebyl standard pro NMR spektroskopii jednoznačně stanoven i když se ukazuje, že nejvýhodnější asi bude používat externí nitromethan /s potenciální možností používat tuto látku jako standard i v ^{17}O NMR/. Rychlejšího zisku ^{15}N NMR spektra lze dosáhnout použitím ^{15}N obohacených sloučenin, přičemž obohacení je zároveň nejprůkaznější metodou přiřazení signálů v ^{15}N NMR spektroskopii.

V přednášce byly ukázány charakteristické hodnoty chemických posunů, interakčních konstant $\text{NJ}/^{15}\text{NX}$ / a relaxačních časů, dále způsoby měření a přiřazování signálů.

V druhé polovině přednášky byly diskutovány výsledky vlastních měření: pyridiniových solí / ^{14}N NMR/, azo-hydrazo tautomerie, azobenzenů, triazenů a Meisenheimerových komplexů.

21. pracovní schůze se konala 26.-28. května 1982 v Pezinské Babe. Schůzi připravil a řídil Ing. A. Staško, CSC a doc. Dr. Ing. J. Komenda, CSC.

Byly předneseny přednášky:

L. B a h n a, Ústav experimentálnej onkológie SAV, Bratislava: Štruktúra, reaktivita a karcinogénna aktivnosť poly-cyklických uhľovodíkov.

A. T k á č, Ústav chemickej fyziky, KFCH SVŠT, Bratislava: Koordinované kyslíkaté radikály na metalenzýmov hémového typu a ich reaktivita.

A. S t a š k o, Ľ. M a l í k, katedra fyz. chemie, CHTF SVŠT, Bratislava: Radikálové medziprodukty vznikajúce pri reakciách chelátov prechodných kovov s organokovmi.

L. O m e l k a, A. T k á č, L. M ö g e l o v á, katedra fyz. chemie, CHTF SVŠT, Bratislava: EPR štúdium oxidácie rôzne substituovaných anilino-pyrazolov.

P. P e l i k á n, L. O m e l k a, L. T u r i - N a g y, katedra fyz. chemie CHTF SVŠT, Bratislava: Kvantovochemické štúdium kation-radikálov difenyldiolu.

A. B a r t l, ZFW, AdW, Dresden: EPR-štúdiá polyacetylénu / CH_2/x .

J. Nováková, K. Mach, ÚFCHJH ČSAV, Praha: Stabilizace radikálu z plynné fáze na adamantové matici.

J. Pilař, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha: ESR studium pohyblivosti polymerních řetězců.

J. Plaček, Ústav polymérov SAV, Bratislava: Saturation transfer spectroscopy.

P. Štopka, Ústav anorg. chemie ČSAV, Praha: ESR studium fotochemické redukce komplexu přechodných kovů.

R. Zahradník, ÚFCHEJH ČSAV, Praha: Teorie chemické reaktivity.

Ľ. Treindl, katedra fyz. chemie UK, Bratislava: Fyzikálno-chemické disipatívne struktury.

I. Tkáč, Ľ. Treindl, katedra fyz. chemie UK, Bratislava: EPR štúdium Belousevovej-Zabotinského oscilačnej reakcie.

J. Regulí, A. Štaško, KFCH CHTF SVŠT, Bratislava: EPR štúdium hydrogenačných Ziegler-Natta katalyzátorov na báze niklu.

J. Bartoš, J. Tiňo, Ústav polymérov SAV, Bratislava: Vzťah medzi zánikom makroradikálov meraných ESR metódou a molekulovou pohyblivosťou v polyméroch.

O. Kysel, P. Mach, Ústav polymérov SAV, Bratislava: Ab initio výpočty reaktivity nitroxylových radikálov so zahrnutím vplyvu polárneho prostredia.

G. Plešch, Ústav anorg. chemie SAV, Bratislava: ESR spektrá a magnetické vlastnosti niektorých karboxylátomédnatých komplexov.

U. Ewert, R. Stösser, W. Freyer, ZFW AdW, Dresden: EPR štúdiá Cu(II) komplexov 4-aminoetylén-2-pyrazolidon/5/-ligandami v toluéne.

J. Bartoš, J. Tiňo, Ústav polymérov SAV, Bratislava: ESR štúdium zániku alylových makroradikálov v ožiarenom PE.

T. Herrling, N. Klimes, U. Ewert, B. Ebert, ZFW AdW, Dresden: EPR Zeugmatografia za použitia modulovaného gradientu pola.

U. Ewert, ZFW AdW, Dresden: Problémy rozvoja EPR-Zeugmatografie.

P. Kubáček, katedra fyz. chemie UJEP, Brno: Kationradikály metylderivátů pyrrolu.

J. Klíma, J. Ludvík, J. Volke, J. Prousek, ÚFCHEJH ČSAV, Praha: Elektrochemická ESR studium substituovaných 5-nitrofurfurylů.

3. Symposium o NMR pořádané v červnu 1982 VŠCHT

Ve dnech 8.-10. června 1982 pořádala Vysoká škola chemicko-technologická 3. Symposium o NMR, které se konalo v hotelu Palcát v Táboře. Byla to již třetí mezinárodní konference o NMR, pořádaná VŠCHT a jak se ukázalo, pomohla tato iniciativa VŠCHT znovu oživit tradici mezinárodních setkání odborníků v oblasti nukleární magnetické resonance v ČSSR. Spolupořadatelé akce byly opět Ústav organické chemie a biochemie ČSAV v Praze, Chemická fakulta SVŠT Bratislava a Československá spektroskopická společnost při ČSAV.

Počet účastníků byl záměrně stanoven již při přípravě konference na maximálně 80 osob, aby mohl být zachován věcný pracovní charakter jednání a aby neúměrně nenarůstaly organizační problémy. Skutečný počet účastníků byl 72, z toho 49 z ČSSR a 23 ze zahraničí (BLR, NDR, NSR, PLR, SSSR, MLR, RSR, Francie, Belgie, Švýcarsko).

Protože se v průběhu několika akcí podobného charakteru v minulých letech ukázalo, že velké množství přednášených krátkých sdělení s širokou škálou problematiky tržší zájem posluchačů a spíš snižuje informativní význam konference, zvolili tentokrát organizátoři jinou formu. Hlavní částí odborného programu symposia bylo devět přednášek zvaných hostů. Temata a obsah těchto přednášek byly voleny s ohledem na nejnovější metodiky v oboru NMR v kapalné fázi a na praktické aplikace těchto nových metod. Původní sdělení byla publikována výhradně formou posterů, jež byly vyvěšeny po celou dobu jednání a jimž byly věnovány dvě odpolední schůze. Jak ukázala odezva účastníků symposia, tento způsob organizace se jednoznačně osvědčil. Plenární přednášky byly vždy následovány velmi rozsáhlou diskusí a znamenaly pro všechny účastníky nesporný odborný přínos. Velkou roli zde sehrála skutečnost, že se podařilo jako přednášející zajistit skutečně špičkové evropské specialisty se světovým jménem, kteří navíc dokázali v naprosté většině i nejnovější poznatky velmi přehledným způsobem prezentovat. Všichni účastníci dostali při příjezdu kromě jiných běžných materiálů i abstrakty přihlášených posterů /celkem 45/ a měli tak možnost výběru problémů, které je zajímají. Skutečnost, že při obou "posterových schůzích" a i o poledních a večerních přestávkách byl prostor okolo tabulí s plakáty zaplněn, svědčí o tom, že se tento způsob publikace plně osvědčil. Navíc odpadl i problém výběru prací pro ústní a plakátová sdělení, který někdy působí určité společenské komplikace.

Další částí odborného programu byly dvě večerní schůze. První z nich vedl formou panelové diskuse dr. Engelhardt z AdW DDR a jejím tématem byly praktické problémy laboratorních technik v NMR. Druhá se skládala ze dvou částí - v první seznámil účastníky Prof. Schleinitz z Humboldtovy university v Berlíně s novými materiály pro výuku základů NMR na vysokých školách v NDR a ve druhé předvedl dr. Bremser z BASF Ludwigshafen praktickou práci s databankou uhlíkových NMR spekter na mikrofiších. Také účast na těchto večerních jednáních byla vysoká a zejména výklad dr. Bremsera vzbudil značný zájem.

V rámci společenského programu byla uskutečněna společná prohlídka musea husitského revolučního hnutí v Táboře a návštěva musea a animovaného filmu na zámku Kratochvíle. Poslední podrobnosti programu byly dojednány na pracovní večeři zvaných hostů a organizačního výboru. Na závěr se konala party, na niž účastníci velmi kladně hodnotili organizační i odbornou úroveň celého symposia.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

19. pracovní schůze se konala dne 24. května 1982 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze 6.

Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová, CSc

Na programu byla přednáška:

C. K o ň á k , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha: Optická směšovací a fotonová korelační spektroskopie.

její plné znění uveřejňujeme v tomto čísle Bulletinu na str. 35

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

Ve dnech 31.5.-2.6.1982 uspořádala odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy v Pezinské Babe seminář na téma "Použití automatizovaného systému Superprobe 733 k rtg. mikroanalýze".
Seminář připravili: Ing. Václav Hulínský, CSc, Dr. Jozef Krištín, CSc a Ing. Ivan Šiman, CSc

Byly předneseny přednášky:

J. K r i š t í n , Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava: Zkušenosti s přístrojem JSM-733 při analýze minerálů.

L. N o v o m e s k ý , Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava: Programovací jazyk JASCAL.

Souhrny přednášek nebyly dodány.

Dne 2.6.1982 byla uspořádána exkurze do Geologického ústavu D. Štúra k přístroji Superprobe 733.

I. Š i m a n , VÚ ČKD, Praha: Nový elektronový mikroanalýzátor JEOL Superprobe 733 /Výtah z přednášky pracovníků fy JEOL/.

Elektronový mikroanalýzátor JEOL Superprobe 733, který byl nedávno uveden na trh, je považován za představitele 3. generace této analytické techniky.

Typické znaky a přednosti Superprobe 733 lze shrnout do následujících bodů:

- Menší průměr svazku primárních elektronů při nízkém urychlovacím napětí a vysoká intenzita proudu svazku - $0,5 \mu\text{m}$ při $10 \text{ kV}, 10^{-7} \text{ A}$.
- Vysoká citlivost, velká spektrální rozlišovací schopnost a vysoká reprodukovatelnost analýz na krystalových spektrometrech - nově konstruované krystaly a detektory.
- Přesně vymezený snímací úhel rtg.zářeni 40° , Rowlandova kružnice o poloměru 140 mm a rozšířený rozsah snímaného spektra rtg.zářeni $1/2 \theta - 25^\circ \sim 130^\circ$.
- Přesný eucentrický stolek mikroskopu s velkým rozsahem pohybu: ve směru osy X - 32 mm , osy Y - 50 mm , náklon 60° , rotace 360° , přesnost nastavení polohy $\pm 1 \mu\text{m}$.
- Současné použití REM, detekce rtg.zářeni a světelného mikroskopu při nejkratší pracovní vzdálenosti 11 mm .
- Výkonný světelný mikroskop - max.zvětšení $414 \times$, rozlišovací schopnost $1 \mu\text{m}$, hloubka ostrosti $\pm 1 \mu\text{m}$.
- Zlepšený detektor odražených elektronů s vysokou citlivostí při $10 \text{ kV} / 10^{-11} \text{ A}$.
- Snadnější operace s přístrojem - např.polohovací kříž pro přesnou identifikaci analyzovaného místa.
- Dokonalé a všestranné ovládání mikroanalýzátoru řídicím počítačem PDP 11, magnetické /floppy/ disky, konverzační jazyk JASCAL.

I když je v současné době zcela obvyklé, že běžný rastrovací elektronový mikroskop lze doplnit zařízením pro analýzu rtg.zářeni, at jde o energeticko-dispersní spektrometr nebo vlnově-dispersní /krystalový/ spektrometr, mají komplexní elektronové mikroanalýzátory, a Superprobe 733 netvoří výjimku, ve srovnání s výše uvedenými kombinacemi řady specifických konstrukčních zvláštností.

Požadavky na dokonalý elektronový mikroanalýzátor jsou technicky často dosti protichůdné. Malý průměr svazku primárních elektronů vyžaduje vysoké urychlovací napětí a nízkou intenzitu proudu svazku a malou pracovní vzdálenost. Elektronová mikroanalýza naopak vyžaduje poměrně nízká urychlovací napětí / $25-10 \text{ kV}$ /, vysokou intenzitu proudu svazku / $10^{-6} - 10^{-8} \text{ A}$ / a velkou pracovní vzdálenost k zajištění co největšího snímacího úhlu rtg.zářeni. A všechny tyto požadavky jsou v rozporu s přesnou fokusací svazku primárních elektronů na vzorku. U elektronového mikroanalýzátoru Superprobe 733 se však našlo řešení pomocí t.zv.objektivové mini-čočky.

Z uvedených údajů, ale i z praktické demonstrace a dosa-
vadních zkušeností s přístrojem Superprobe 733, který je instalován včetně bohatých doplňků /videozáznam atd/ v Geologickém ústavu Dionýza Štúra v Bratislavě-Mlynské dolině, vyplývá, že se sice jedná o přístroj velmi nákladný, ale též mimořádně všestranný, který díky své robustní konstrukci a solidní technické koncepci bude moci být v provozu dlouhá léta ať již jako velmi účinný rastrovací elektronový mikroskop nebo elektronový mikroanalýzátor, ale, a to považují za velkou přednost, bude moci být v průběhu let i modernizován.

Odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod

Ve dnech 30.5.-5.6.1982 se konal v Klučenicích kurz "Optimalizace elektronické trasy ve spektrometrii záření gama".

Program tohoto kurzu byl zaměřen na problémy spojené s provozem spektrometrických systémů. Seminář na toto téma pořádala OS již v roce 1974. Tento kurz byl uspořádán proto, že v posledních letech vzrostl u nás počet pracovišť vybavených systémy pro spektrometrii záření gama s vysokým rozlišením. Skutečný zájem vysoce překročil původní odhad, proto bylo nutno uspořádat kurz ve dvou bězích. Praktická cvičení probíhala ve skupinách po cca 10 účastnících. Všechny potřebné přístroje a zařízení zapůjčil Ústav nukleární biologie a radiochemie ČSAV. Byla zastoupena pracoviště základního i resortního výzkumu, vysokých škol, zdravotnictví a průmyslu /jaderné elektrárny, geologický průzkum/. Při zahájení kurzu obdrželi účastníci skriptu "Optimalizace elektronické trasy pro spektrometrii záření gama" /editor J.Frána/, stran 61, 50 obr.

Byly předneseny přednášky:

Z. K o s i n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež:
Funkce polovodičového detektoru.
Způsoby omezení rušivých vlivů silnoproudého rozvodu na funkci spektrometru.
Kompenzace samovolných změn energetické kalibrace spektrometru.

M. V i d r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež:
Spektrometrická trasa s polovodičovými detektory ionizujícího záření.
Testování a údržba polovodičového detektoru a předzesilovače.

J. B a r t o š e k , J. M a š e k , Geofyzika n.p.,
Brno: Spektrometrie záření gama při vysokých četnostech.

J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež: Přímé napojení spektrometrické trasy na vstup počítače.

Odborná skupina elektronové a iontové spektroskopie

5.pracovní schůze se konala dne 1.června 1982 v Národním technickém muzeu v Praze.
Schůzi připravila a řídila doc.Dr.L.Eckertová, CSc

Na programu byl referát hosta Čs.spektroskopické společnosti prof.dr.J.Hözlzla, vedoucího ústavu experimentální fyziky university v Kasselu /NSR/: "Některé výsledky spektroskopie sekundárních elektronů buzených nízkoenergetickými primárními elektrony / $50 < E_p < 500 \text{ eV}$ /".

V přednášce byl nejprve nastiněn přehled metod elektronové spektroskopie a byly zrekapitulovány základní klasické představy o mechanismu sekundární emise na odraz i na průchod.

Na základě novější kvantově mechanické teorie /Kane, Fritsche a další/ se ukazuje, že počet pravých sekundárních elektronů s určitou energií je úměrný hustotě konečných stavů. Při měření počtu elektronů vystupujících do celého poloprostoru dává měření energetického rozdělení pravých sekundárních elektronů hladkou křivku - ve shodě se starší teorií. Avšak při výběru elektronů pouze určitého směru /v práci použit směr ΓH /, je hustota stavů v určitém oboru energií nulová, což teoreticky vede k objevení minima na křivce energetického rozdělení. Takovéto minimum bylo skutečně pozorováno při měřeních na monokrystalu W/100/ při energii, která odpovídá minimu hustoty stavů, počítané selfkonzistentní metodou.

Výsledky byly získány na speciální aparatuře, která dovoluje úhlově rozlišené měření energetického rozdělení s rozlišením energie $\Delta E = 150$ meV. Aparatura je vybavena též zařízením pro kontinuální měření změn výstupní práce pomocí příčně kmitající sondy /kyvadlový systém/, které dovoluje registraci změn výstupní práce během pokrytí zkoumaného povrchu při adsorpci plynu nebo napařování nějaké látky. Byly pozorovány změny výstupní práce a změny energetického rozdělení při adsorpci kyslíku na W/100/ v závislosti na expozici a interpretovány na základě teoretických představ.

Na tuto přednášku navazoval referát téhož autora proslavený 3.června na Matematicko-fyzikální fakultě UK a organizovaný ve spolupráci s Pražskou pobočkou JČSMF na téma: "Úhlově rozlišené spektroskopie charakteristických ztrát energie elektronů na čistých plochách W /100/".

Zde byly zrekapitulovány hlavní mechanismy vzniku energetických ztrát elektronů nízkých až středních energií, necharakteristických i charakteristických. Ze ztrát charakteristických byla věnována hlavní pozornost objemovým a povrchovým plazmonům. Byla provedena interpretace experimentálně naměřených spekter charakteristických ztrát pomocí těchto efektů v návaznosti jednak na výpočty energií plazmonů založené na použití dielektrické funkce elektronového plynu, jednak na experimentální výsledky odrazu synchrotronového záření a výsledky spektroskopie XPS.

Byly diskutovány možnosti zjištění dvoustupňového procesu energetická ztráta - difrakce a difrakce - energetická ztráta pomocí zaměření energetického profilu intenzity difrakčního maxima $I_{00} = f/E_p$ / pro určitý úhel dopadu primárního svazku. Na základě experimentálních výsledků bylo možno identifikovat proces energetická ztráta a následující difrakce.

V obou referátech šlo o nové výsledky řešící základní otázky interakce elektronů s pevnými látkami na velmi vysoké experimentální úrovni a v úzké návaznosti na soudobou teorii. Jejich obsah vzbudil tedy velký zájem a vyvolal živou diskusi, v níž byly mimo jiné blíže osvětleny i některé metodické otázky.

Odborná skupina rentgenové spektroskopie

21.pracovní schůze se konala dne 11.června 1982 v Bratislavě.

Schůzi připravila a řídila Dr.J.Waňková, CSc

Byly předneseny přednášky:

J. D e m p i r , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora: Experimentální určení homogenity standardních vzorků hornin a nerostných surovin.

Z. E r s e p k e , VZÚ NHKG, Ostrava: Problematiky výroby standardních referenčních materiálů chemického složení a normálů intenzit rtg.

Souhrny přednášek nebyly dodány.

V. M a c h á ě k , Ústřední ústav geologický, Praha: Použití standardů v geologických materiálech.

Byly řešeny otázky, jaké druhy standardů lze používat při stanovení geologických materiálů metodou RFA. Bylo nastíněno, jaké podmínky by měl splňovat ideální standard a které z těchto podmínek lze splnit bez velkých finančních nákladů. Velká část přednášky byla věnována metodám přípravy vhodných standardů v laboratorním měřítku a výběru vhodných vzorků použitelných jako standardy.

V závěru byl uveden stručný přehled geologických standardů, které je možno získat u nás i v zahraničí.

ZPRÁVY

Jubilejní XXV. Maďarská spektroskopická konference a 7. CANAS (Conference on Analytical Atomic Spectroscopy) se konala ve dnech 14. - 18.6.1982 v Soproni v Maďarsku pod záštitou Komise pro spektrální analýzu Maďarské hornické a metalurgické společnosti, Vědecké společnosti pro strojní inženýrství a Maďarské chemické společnosti.

Tato národní konference s mezinárodní účastí navazovala na tradiční národní spektroskopické konference socialistických zemí s rozšířenou účastí zejména odborníků z ostatních socialistických zemí.

Konference CANAS se zatím konaly :

1. Tatranská Lomnica (CS)	1959
2. Veszprém (H)	1960
3. Jelitkovo (PL)	1961
4. Gorlitz (DDR)	1962
5. Bucuresti (R)	1964
6. Varna (BG)	1968
7. Sopron (H)	1982

Na této konferenci se měla projednat možnost pořádání dalších konferencí a možnost užší vzájemné spolupráce v oboru spektroskopie a případně alespoň částečné koordinace spektroskopického výzkumu v socialistických zemích.

Konference byla velmi dobře připravena a organizována a měla také opravdu velkou účast - celkem 396 účastníků, z toho 198 zahraničních odborníků z nejrůznějších zemí. Podle očekávání bylo značné zastoupení ze zemí socialistického tábora - Bulharska (6), Československa (25), Jugoslávie (9), NDR (20), Polska (10) a Sovětského svazu (2). Z ostatních zemí byla největší účast z Rakouska (13) a NSR (11).

Jednání konference probíhalo ve třech paralelních sekcích. Nebyly přísně monotematické a v různých dnech se obměňovaly. Přednášek bylo velké množství, celkem 171, a to vesměs z oboru atomové spektroskopie, molekulová spektroskopie bylo věnováno pouze 10 přednášek; z dalších bylo na programu 26 přednášek o hmotnostní spektrometrii, 1 přednáška o Mössbauerově spektroskopii, 21 přednášek z oboru rentgenové fluorescenční

spektrometrie, 1 přednáška o fotoakustice a 2 o mikrosondě. Nejvíce prostoru bylo věnováno atomové absorpční spektrometrii, tj. celkem 6 zasedání v sekcích. Nejvýznamnější příspěvky byly hlavní přednášky o elektrotermické atomizaci s ohřevem kapacitním výbojem (Chakrabarti), o uplatnění nedisciovaných molekul při stopové analýze s ETA (Dittrich) jakož i popis nového typu wolframového atomizátoru WETA-82 (Sychra, VŠCHT Praha), který zároveň představoval nejvýznačnější technickou inovaci v této oblasti a vyvolával značný zájem i na výstavě přístrojů.

Výrazně se na konferenci uplatnila pracovní skupina kolem prof. Kántora (BME Budapest), studující atomizační procesy v plameni (Ikrényi), interakce Al s alkalickými zeminami v plameni (Bittó), efekty dané zavedením halogenových rozpouštědel do plamene (Ernyei) a velmi kvalitně matematicky popsanou techniku zmlžování malých objemů (Bezur). Práce této skupiny ukazuje užitečnost a plodnost dalšího výzkumu v plamenové AAS.

Technika elektrotermické atomizace se stále těší značnému zájmu po stránce teoretické, experimentální i aplikační. Byly diskutovány otázky atomizace chromu v kvetě (Polyák), vliv organických rozpouštědel při atomizaci Cu, Ni a Pb (Hulanicki) a atomizace po elektrotermickém nakoncentrování stopových prvků (Caglar). Zájem a živou diskusi vyvolala také přednáška o matematickém popisu píkového signálu v ETA (Musil).

Z vystavené techniky v oboru AAS kromě již zmíněného čs. atomizátoru WETA-82 byl zajímavý model ETA od fy Pye-Unicam, řízený mikroprocesorem a vybavený displejí s grafickou prezentací všech dat. Firma Perkin-Elmer vystavovala model 3030, známý již z předvedení v Praze.

Atomové emisní spektrometrii s ICP zdrojem byla věnována pouze 3 zasedání, ale její ocenění bylo vyjádřeno zařazením na první místo v sekci A a dále zařazením hlavních přednášek, pro něž se pořadatelům podařilo získat přední světové pracovníky. Vynikající přednáška prof. Barnese o základních principech, současném stavu a dalších možnostech ICP předznamenala v jistém smyslu jakožto první odborná přednáška celý průběh jednání. O významných výsledcích sovětské školy referoval v další hlavní přednášce prof. Zilberštejn (SSSR). Další hlavní přednáška byla zaměřena aplikačně na analýzu tělních tekutin (Fodor, Barnes).

Významné příspěvky pojednávaly dále o intenzivně studovaných otázkách rušivých vlivů (Krasnobaeva, Kultsár) a o vlastnostech plazmových zdrojů (Fialkowski).

Uplatnění ICP spektrometrie na konferenci ukazuje urychlující se nástup této techniky, výrazný právě na geologických a geochemických pracovištích. Počet přednášek byl zřejmě limitován malým počtem přístrojů v zemích RVHP.

Z vystavené přístrojové techniky byl pozoruhodný model Plasmalab fy Labtest, avšak úroveň prezentace nebyla příliš dokonalá.

Značná pozornost byla na konferenci věnována otázkám vyhodnocování výsledků, problémům automatizace a uplatnění výpočetní techniky. Jedno zasedání jednalo o možnostech použití automatického vyhodnocení na exponovaných spektrálních

desek. Bylo tu používáno zařízení maďarské proveniencce - na běžně používaný rychlofotometr Zeiss G II byl napojen automatický posuv a měření desky a následná výpočetní technika. Celé zařízení bylo předváděno také na výstavě přístrojů, ale jeho cena dle údajů výrobce je neúměrně vysoká - 3 mil. Ft. Toto zařízení ještě zřejmě trpí některými problémy prototypu, jak vyplývá z bohaté diskuse při přednáškách, zejména pokud jde o automatický posuv desky a měření intenzity zčernání čar. Není totiž snadné dokonale eliminovat možnost koincidence čar a tím měření nesprávných hodnot. Vyhodnocování výsledků a ověřování jejich přesnosti a správnosti bylo zcela zákonitě středem pozornosti značné části zasedání konference, právě tak jako problém standardizace spektrálních metod. Uplatnění metrologických přístupů ve spektrální analýze dokazuje jednak vysoká frekvence této tematiky v jednotlivých různých zaměřených přednáškách, jednak zařazení dvou speciálních zasedání s touto tematikou s hlavními přednáškami o uplatnění teorie informace ve spektrální analýze (Matherny) a o správnosti spektrálních výsledků (Plško). Ukazuje se, že tyto aspekty jsou tím důležitější, čím je závěr, dedukovaný z analytických výsledků, vzdálenější jejich základnímu analytickému významu. Dobrou ilustrací této téze byly další dvě přednášky téže sekce, pojednávající o archeologicky zaměřeném výzkumu s použitím spektrální analýzy (Kardos a Járo).

Z nových opticko-spektrálních metodik analytické chemie přitahovala pozornost fotoakustická spektroskopie, již byla věnována jedna z dalších hlavních přednášek (Kirkbright). Tato metoda představuje jednoduchý a vynikající nástroj pro analýzu vrstevnatého materiálu.

Také při rentgenové fluorescenční analýze byly zkoumány zejména rušivé vlivy, jako vliv velikosti zrna i vliv chemického složení vzorku především u geologických, ale i u biologických materiálů a používány různé matematické korekce.

Hmotnostní spektrometrii byla věnována 3 zasedání. Většina prací byla zaměřena na základní metodický výzkum. Tato technika je nesporně vynikající pro speciální účely, intenzivně se rozvíjí, ale (alespoň v zemích RVHP) se dosud nezařadila mezi běžné analytické postupy.

Speciální zasedání bylo věnováno výbojkám s dutou katodou a doutnavým výbojům. Kromě obligátních teoretických a přístrojových problémů se mezi tématy tentokrát objevilo více praktických aplikací (Carroli), ať už k atomizaci (Andrási, Quentmaier, Szilvássy) nebo jako zdroje záření (Buzási-Györfi).

Kromě přednáškové činnosti měla konference také poskytnout možnost setkání pracovníkům - spektroskopikům zejména ze socialistických zemí a zlepšit jejich vzájemnou informovanost a spolupráci. Této snaze bylo věnováno večerní zasedání tzv. národních delegací, kterého se zúčastnili pověřeni zástupci spektroskopických komisí a společností. Byli to :

prof.K.Zimmer a dr.E.Gegus (Maďarsko),
dr.N.Krasnobaeva a prof.A.Petrakjev (Bulharsko),
dr.A.Špačková a prof.E.Plško (Československo)
dr.K.Dittrich a prof.H.Falk (NDR)
dr.J.Fialkowski (PLR)
dr.Ch.Zilberstein (SSSR).

V tomto zastoupení se diskutovalo o společných problémech rozvoje spektroskopie a o možnosti dalších setkání; bylo usneseno, že další spektroskopické konference tohoto typu se budou konat v Československu (1984 - 8.CANAS) a NDR (1986 - 9.CANAS).

V rámci konference probíhala výstava a předvádění přístrojů řady světových producentů. Firma Perkin-Elmer vystavovala atomový absorpční spektrometr model 3030 (známý z pražského předvádění). Firma Varian předváděla nový model AAS 775, rovněž nám známý. - Australská firma Labtest vystavovala malou sestavu pro emisní spektrometrii s ICP; předložené informace o větší sestavě Plasmalab ukazují, že také tato firma zvolila cestu spojování simultánního a sekvenčního spektrometru do jedné sestavy, individuálně stavěné podle potřeb zákazníka.

Atomový absorpční spektrometr SP2900 fy Pye Unicam představuje jednu ze světových špiček v oboru. Pozoruhodná je široká nabídka mnohostranného příslušenství od této firmy. Firma IL vystavovala AAS 551. Z vystavených RF spektrometrů byl zajímavý přístroj maďarské instituce MTKI, předváděný v provozu (analyzoval obsah zlata a vápníku ve vlasech). Dále byly zastoupeny firmy Xenon, ARL a některá další maďarská vývojová pracoviště, zvláště již zmíněný upravený automatický densitometr. Značný ohlas mělo předvádění čs. atomizátoru WETA-82 (VŠCHT Praha + VÚHU Most).

Většina exposic byla - na rozdíl od komerčních podniků typu veletrhů atp. - obsazena technickými odborníky, což přispělo k dobrému informování účastníků konference.

Zprávu vypracovala RNDr. Alena Špačková, CSc

NÁŠ ROZHOVOR

s Dr. Ivanem Novotným, CSc.
o stáži u prof. B.V.Lvova

Pravidelným účastníkem seminářů a konferencí o AAS je Dr. Ivan Novotný, CSc, velmi dobře známý jako autor zajímavých teoretických studií i jako jeden z iniciátorů četných diskusí. A také jako dobrý společník. V nedávné době se mu dostalo příležitosti navštívit pracoviště prof.Lvova v Leningradě. Na toto téma jsme požádali Dr. Novotného o rozhovor pro naše čtenáře, neboť jeho poznatky mohou být zajímavé i mimo okruh specialistů na atomovou absorpční spektrometrii.

Bull.: Dověděli jsme se, že jste navštívil leningradský Kardinův polytechnický institut, pracoviště katedry analytické chemie fakulty metalurgie. V rámci jakého poslání jste toto pracoviště navštívil a na jak dlouho?

Dr. Novotný: Pracoviště jsem navštívil na jaře 1980 v rámci výměny vědeckých pracovníků podle kulturní dohody mezi Ministerstvy školství ČSSR a SSSR. Délka pobytu byla 3 měsíce.

Bull.: Pracoviště je známo především pracemi v oblasti bezplamenové techniky AAS. Co Vás zaujalo z hlediska /dnes již historického/ vývoje na tomto pracovišti a na prof.Lvovovi samotném?

Dr. Novotný: Na tamní katedře, jejímž vedoucím je Boris Vladimirovič Lvov už asi pět let, se pěstuje emisní spektrální analýza, elektrochemie, extrakce a atomová absorpční spektrometrie. Mimo ni mne samozřejmě zajímal prof.Lvov jako zakladatel bezplamenové atomizace. Každý z nás totiž hledí s obdivem na seznam jeho prací a především na jeho schopnost nalézat v pravý okamžik zajímavý směr vývoje metody.

Z historického hlediska je jméno B.V.Lvova spojeno s Institutem Prikladnoj Chimii. Tam byl B.V.Lvov řádným členem analytického oddělení, který se okolo roku 1957 začal v podstatě soukromě zabývat myšlenkou použít Kingovu pec jako atomizační prostředí pro AAS, která byla v "plamenové podobě" známa již od roku 1953. Věren osudu objevitelů vzpomíná dnes Boris

Vladimirovič s úsměvem, ale i s jistým zadostiučiněním, na úsměšky šéfa a kolegů nad jeho "grafitovou trubičkou", které však přestaly velmi brzy po publikování první práce. S kolektivem tamních pracovníků zůstává B.V.Lvov ve stálém kontaktu, z něhož se vyvinula jakási vědecká rivalita /D.A. Kackov/, stimulující práci obou skupin. Původní grafitovou kyvetu jsem ani neviděl, protože musela zůstat na původním pracovišti. Na vysokou školu odešel Lvov vlastně s holýma rukama a musel znovu budovat vlastní pracoviště.

Prof.Lvov, doktor matematicko fyzikálních věd, je všestranně rozvinutou osobností. S udivující cílevědomostí a houževnatostí rozvíjí dále svoji metodu. Pracuje na "oborovém mezifázi". Používá pružně výsledků jiných, chemikům často vzdálených oborů. Je nesporné, že právě tímto přístupem si často získává rozhodující náskok. Je velkým fandou moderní instrumentace a je zážitkem sledovat potěšení s jakým občas experimentuje. Aniž by odmítal kalkulačku, provádí většinu orientačních výpočtů na místě z hlavy, s rychlostí soutěžící s výše uvedenou technikou. Není typem bleskové reagujícího řečníka, každou myšlenku má důkladně propracovanou a propočítanou dříve než ji vysloví. V duchu národních tradic je zvyklý přijímat poněkud nekritický obdiv svého okolí. Z toho důvodu mnohdy obtížně snáší "diskusi na tělo", běžnou na světových konferencích. Protože je "ring volný", je docela sympatické, jak chce vždy dokázat, že pravdu má on. Pravda, každý jeho závěr je vždy stoprocentně experimentálně podložen a důkladně teoreticky zdůvodněn. Jakmile něco nesedí, nezveřejní to. Je kritický k sobě i k ostatním. Činnost spolupracovníků a jejich pracovní tempo ocenuje na místě a většinou hodnotami na vzdáleném levém okraji číselné osy. Tento tlak však vyvíjí jenom na ty, u kterých předpokládá schopnost realizovat jeho požadavky. S citem spojuje vlastnosti "tvrdého šéfa" a exaktního vědce s jemností kulturního a vzdělaného člověka. Mimo vědeckou práci se zajímá o hudbu a divadlo, ale má také rád pop-music, tančí a věnuje se sportu. Jeho **soutěživá povaha** se projevuje i v těchto činnostech. Nicméně atomovou absorpci u něho vše začíná a končí.

Bull.: Na kterých pracech jste se osobně podílel?

Dr. Novotný: Když jsem přijel do Leningradu, dokončovaly se práce na monokyanidech a u termodynamických výpočtů se přecházelo od empirických vztahů na statisticko-mechanické. Já jsem dostal za úkol studovat tvorbu dikarbidů kovů vzácných zemin. Podařilo se mi změřit je a díky "strojovému zpracování" na programovatelné kalkulačce také spočítat. Bylo o nich referováno v Chlumu v roce 1980. Zatím z toho bylo publikováno pouze dysprosium. Mimo to jsme publikovali srovnání měření slučovacího tepla molekuly C₂ emisní a absorpční metodou.

Bull.: Jaké je současné vybavení pracoviště a kolik pracovníků bylo v týmu, v němž jste pracoval?

Dr. Novotný: Pracuje se na zapůjčených přístrojích firmy Perkin-Elmer, která provádí bezplatný servis, dodává kyvety, výbojky a pod. Já jsem tehdy pracoval na spektrometru 5000 a kyvetě HGA 500 s dávkovačem.

Mimo to jsou na pracovišti dva spektrometry Saturn sovětské výroby. K těmto přístrojům jsou dodávány kompletní sady výbojek bezelektrodových a s dutou katodou, které jsou výborné.

V době mého pobytu měla skupina dva "kádrové" členy /Bajonov, Polzík/ a dvě aspirantky /Pelieva, Rjabčuk/. Jsou to mladí lidé, zaměřením spíše fyzikové.

Pracovní kolektiv je vynikající. Jsou ctižadostiví, hnani dopředu nejen vzorem svého šéfa, ale i jím samým. Pracovní doba není pevně stanovena, ale tím hůř. Práce se "odvádí" formou diskuse denně. Poprvé u příležitosti společného oběda, podruhé při odpoledním čaji. Je to jakýsi rituál, u kterého nesmějí chybět sladkosti a úvodní téma není nikdy pracovní. S železnou pravidelností pak metamorfuje do diskuse o výsledcích a plánech na příští den. Řekl bych, že právě tento pravidelný kontakt drží celý kolektiv ve vysokém pracovním tempu. Své stávající a bývalé spolupracovníky zve prof. Lvov často k sobě do bytu a bývají to velmi příjemná posezení.

Bull.: Jaké jsou perspektivní úkoly pracoviště?

Dr. Novotný: Snem prof. Lvova je kvantitativní popis bezplamenné atomizace. Aby vše bylo popsáno několika jednoduchými vztahy, bez interferencí a hlavně přesně podle jeho teorie. Přestože stále pokračuje v zobecnování, uvědomuje si prof. Lvov, že tento cíl není tak snadno dosažitelný, jak se před několika léty zdálo. Atomizací v plameni se zabývá pouze okrajově; tento "chemický zmatek" poněkud přehlíží. Spolu s jeho spolupracovníky se však domnívám, že neprávem.

Bull.: Jak se odráží pomoc tohoto pracoviště v praxi?

Dr. Novotný: Je dáno osobností prof. Lvova, že jeho pracoviště je vedoucí v SSSR přes veškeré konkurenční snahy v Moskvě a v Novosibirsku. Prakticky to znamená, že na katedru přijíždí řada lidí na "zaučení" a na konsultace svých problémů. Je to pochopitelné; mne to kolikrát dost rušilo, protože jsme pak nestačili plnit náš napnutý plán. Na druhé straně dlužno podotknout, že ve srovnání s našimi vysokoškolskými pracovišti to byla "oáza klidu", ve které byl výskyt lejster, školení a schůzí neskutečně nízký.

Kontakt s praxí je pro prof. Lvova zásobárnou problémů "ze života". Jejich dílčí řešení přenechává svým spolupracovníkům a sám se zabývá výhradně teoretickými aspekty.

Jinak je život spektroskopistů stejný jako u nás. Mají v Leningradě svoji organizaci a tak mimo všesvazové akce se občas scházejí na přednáškách. Spektroskopická obec je v Leningradě velmi početná a má tradici převážně atomové emisní /Zilberštein, Zajděl a další/.

Bull.: Připravuje prof. Lvov nějakou novou monografii?

Dr. Novotný: Je mně známo, že koncem roku 1980 měl dát do tisku přepracovanou knihu o AAS. Protože je to aktuální otázka i pro nás, zajímal jsem se několikrát o její osud; zatím však bezvýsledně.

Bull.: Děkujeme za rozhovor.

/Za redakci kladl otázky Dr. M. Fara/.

KOMISE

Přístrojová komise

Přístrojová komise ČSSS hledá oblasti, ve kterých by mohla být více než dosud užitečná členům spektroskopické společnosti. Nabízí se několik oblastí, kde by svou aktivitu mohla projevit a obrací se proto na Vás s prosbou, abyste odpovědi na následující otázky pomohli formovat její činnost.

Odpovědi s číslem otázky napiště laskavě na volný list papíru, uveďte přesnou adresu a zašlete do 30. ledna 1983 na adresu: Ing. K. Volka, CSc., Katedra analytické chemie VŠCHT, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6. /Pokud žijete s trvalým pociťem naprostého nedostatku času, odpovězte laskavě jen na ty otázky, které považujete za nejdůležitější/.

1. Uveďte nejdůležitější spektrální přístroje, které Vaše laboratoř vlastní /typ/.
2. Máte při práci s přístrojem /přístroji/ zkušenosti, které by zasluhovaly širší publicitu /úprava přístroje, nástavců, kyvet, doplňků/? Byl na Vašem pracovišti vyvinut nějaký doplněk ke komerčnímu přístroji /např. topená nebo chlazená kyveta a p./? Byli byste ochotni poskytnout jinému pracovišti dokumentaci k výrobě tohoto přídavného zařízení?
3. Máte zkušenosti s opravou přístroje /banální závady, rafinované závady, náhrada dílů z KS domácími součástkami, příp. vyrobenými díly/?
4. Máte zkušenosti s připojením určitého přístroje k počítači?
5. Můžete nabídnout písemně krátké sdělení týkající se uvedených námětů pro otištění v Bulletinu?
6. Chtěl byste se zúčastnit schůzky, která by byla věnována výměně zkušeností s prací na určitém přístroji?
7. Chtěl byste se zúčastnit kurzu věnovaného elektronice, resp. mikroelektronice se zaměřením na opravu přístrojů?
8. Vlastníte přístroj /nástavec, adaptér, kyvety, náhradní díly atp./, který nepotřebujete a můžete ho nabídnout /zapůjčit/ jinému pracovišti? Vlastníte vyřazený neopravitelný přístroj, který by mohl sloužit jako zdroj náhradních dílů?

Byli byste ochotni tyto náhradní díly poskytnout /zapůjčit/ jinému pracovišti. za nějakou protislužbu /např. změření určitého počtu vzorků/? Uvedte typ přístroje a jeho poškozenou část. Naopak: potřebujete ke znovuuvězení do chodu Vašeho nefungujícího přístroje nějaký náhradní díl?

9. Mohlo by se na využití Vašeho přístroje podílet ještě další pracoviště? Za jakých podmínek?
10. Domníváte se, že Vaše vybavení je na odpovídající úrovni či musíte v nejbližší době uvažovat o koupi přístroje nového /typ, přibližná cena/?
11. Jaký přístroj byste chtěli zakoupit i za cenu, že by bylo nutno sjednotit prostředky z různých zdrojů a muselo by dojít k vytvoření společné laboratoře?
12. Před kterým přístrojem varujete, proč?
13. Máte připomínky k práci PZO při dovozu přístrojů? K zajištění servisu?
14. Myslíte, že by bylo účelné, aby přístrojová komise budovala vyčerpávající fond firemních materiálů /včetně ceníků/ pro vybrané techniky /které?/?
15. Domníváte se, že by přístrojová komise měla aktivněji zasahovat do otázek nákupu spektrálních přístrojů či jejich servisu? Jak?
16. Vlastní Vaše pracoviště nějaké sbírky spekter, příp. souhrnné indexy k více spektrálním sbírkám současně? Uvedte název sbírky a časové rozmezí, od kterého je sbírka kompletní. Jste ochotni umožnit nahlédnutí do těchto sbírek i pracovníkům jiných pracovišť.
17. Máte jiné náměty pro práci komise?
18. Chcete se podílet na práci přístrojové komise?

PŘEDNÁŠKA

OPTICKÁ SMĚŠOVACÍ A FOTONOVÁ KORELAČNÍ SPEKTROSKOPIE I

Čestmír Koňák, Ústav makromolekulární chemie ČSAV,

Heyrovského nám. 2, Praha 6.

Práce se zabývá optickou spektroskopií s vysokým rozlišením, a to optickou směšovací a fotonovou korelační spektroskopií s homodynní a heterodynní detekcí. Část práce je věnována kvazielastickému rozptylu světla a jeho spektrální analýze s příklady aplikací této experimentální metodiky v makromolekulární fyzice a chemii.

1 Úvod

Metoda směšovací spektroskopie se zabývá analýzou spekter, u kterých je nutno pracovat s rozlišením menším než 10^7 Hz, kde nelze aplikovat klasické optické metody,

jako je nepř. interferometrie. Základy této metody byly položeny v 50-tých letech (1958) /1,2/. Aplikace směšovací spektroskopie lze nalézt např. v astronomii, laserové fyzice a pod. V posledních letech je tato metoda intenzivně používána ke spektrální analýze kvazielasticky rozptýleného světla. Takovýto rozptyl světla lze pozorovat např. v nehomogenních systémech, jako jsou roztoky makromolekul, suspenze koloidních částic a pod., kde dopadající světlo je modulováno Dopplerovým efektem vznikajícím na částicích pohybujících se Brownovým pohybem.

Směšovací spektroskopie využívá té skutečnosti, že modulace primárního svazku jsou nízkofrekvenční a lze je tudíž po separaci od nosné frekvence (frekvence světelného záření $\sim 10^{14}$ Hz) analyzovat elektricky. Podobně jako ve sdělovací elektronice byly vypracovány dva základní detekční postupy (homodyn a heterodyn).

Starší metodou je homodynní detekce signálu. Modulovaný vysokofrekvenční signál se přivádí na nelineární detektor, kde dochází k separaci modulačního signálu od vysokofrekvenční nosné vlny. V radiotechnice lze použít např. diodu s RC-filtrem, který odfiltruje nosnou frekvenci. Při volbě RC-filtru je nutno splnit podmínku: modulační frekvence $\ll 1/RC \ll$ nosná frekvence. V oboru světelných frekvencí nemáme sice k dispozici usměrňující diody, ale máme zato velmi citlivé "kvadratické detektory světla" -

fotonásobiče. Fotoproud, jak známo, je úměrný intenzitě světla dopadajícího na katodu a ta je pak úměrná čtverci intenzity elektrického pole elektromagnetické vlny. V rámci klasické elektrodynamiky můžeme fotoproud $i(t)$ emitovaný z fotokatody fotonásobiče vyjádřit vztahem

$$i(t) = e\sigma \langle E^*(t)E(t) \rangle, \quad (1)$$

kde σ je vhodně definovaný kvantový výtěžek a $E(t)$ je intenzita elektrického pole. Veličina $E^*(t)E(t)$ je středována po dobu měření, která je dlouhá ve srovnání s periodou nosné vlny, ale může být kratší než perioda modulace. Tímto způsobem odfiltrujeme nosnou frekvenci a zůstane nízkofrekvenční signál (fotoproud $i(t)$), jehož spektrum získáme frekvenční analýzou (elektronicky).

Druhý způsob, jehož se používá pro odfiltrování nosné frekvence, je tzv. heterodynní detekce (detekce směšováním). Signál s nosnou frekvencí f_s a s namodulovanou informací se ve směšovači směšuje se signálem f_{10} lokálního oscilátoru. Na výstupu ze směšovače dostáváme mimo jiné i rozdílové frekvence. Selektivní filtr pak k dalšímu zpracování propouští jen tyto rozdílové frekvence. Dále pak je signál detektován tak, že zůstávají jen modulační frekvence. V případě optického laserového heterodynu se ke směšování v roli lokálního oscilátoru používá přímo primárního laserového záření - výsledkem směšování je přímo modulační frekvence.

Směšovací metoda, podobně jako v radiotechnice, může za určitých okolností být výhodnější než homodynní detekce.

Používá-li se k frekvenční analýze fotoproudu analogových spektrálních analyzátorů, pak se obvykle mluví o tzv. "optické směšovací spektroskopii", je-li analýza prováděna číslicovým zpracováním počtu registrovaných fotopulzů (korelátorem) pak jde o tzv. "fotonovou korelační spektroskopii".

V následujících kapitolách jsou podrobněji pojednány autokorelační funkce (kap.2), homodynní (kap.3) a heterodynní detekce (kap. 4). Další dvě kapitoly jsou věnovány jednak kvazielastickému rozptylu světla a jeho spektrální analýze a jednak aplikacím této metody na makromolekulární látky a systémy.

2 Fotonové korelační funkce a spektra

Přímý způsob, jak získat informace o modulačních frekvencích, např. v rozptýleném záření, je založen na frekvenční analýze fotoproudu pomocí vhodného analyzátoru spektra při zachování zásad o nichž byla řeč v úvodu. V praxi se ukazuje, že často je výhodnější měřit tzv. autokorelační funkci fotoproudu korelátorem. Těmto otázkám se budeme věnovat dále. K úplnému řešení problému je třeba najít vztah mezi frekvenčními spektry a časovými autokorelačními funkcemi a vztah mezi autokorelační funkcí intenzit elektrického pole elektromagnetické vlny (optické spektrum) a autokorelační funkcí fotoproudu (spektrum fotoproudu) v podmínkách homodynní a heterodynní detekce.

Pro ocenění časových korelací fotoproudu budeme používat tzv. autokorelační funkci fotoproudu $C_i(\tau)$, která je definována takto:

$$C_i(\tau) = \langle i(t)i(t+\tau) \rangle = e^2 \langle W^{(1)}(t)W^{(1)}(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T i(t+\tau)i(t)dt, \quad (2)$$

kde

$$W^{(1)}(t) = \sigma \langle E^*(t)E(t) \rangle \quad (3)$$

je pravděpodobnost fotoemise elektronu za jednotku času a τ je časový interval mezi měřeními fotoproudu. Tato veličina je výhodnější než $i(t)$, pracujeme-li s fotopulzy místo fotoproudu.

Funkce $C_i(\tau)$ má ^(pro stacionární pole) tuto názornou interpretaci: je úměrná pravděpodobnosti $W^{(2)}(\tau)$, že se v čase $t+\tau$ objeví fotopulz, byl-li v čase t registrován.

V případě fotoproudu obsahujícím informaci /korelovaný sled pulzů/ má $C_i(\tau)$ dva příspěvky:

I. Pro $\tau \neq 0$

$$\langle W^{(2)}(t, t+\tau) \rangle = \sigma^2 \langle E^*(t)E(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau) \rangle = \sigma^2 \langle I \rangle^2 g^{(2)}(\tau), \quad (4)$$

kde

$$g^{(2)}(\tau) = \langle E^*(t)E(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau) \rangle / \langle E^*(t)E(t) \rangle^2$$

je tzv. normalizovaná korelační funkce a $\langle I(t) \rangle = \langle E^*(t)E(t) \rangle$ je časově středovaná intenzita světla.

II. Pro $\tau = 0$ se ztotožní všechny události, což znamená, že

$$\langle W^{(2)}(t, t+\tau) \rangle = \langle W^{(1)}(t) \rangle^2 \delta(\tau) = \sigma \langle I \rangle \delta(\tau).$$

Odtud

$$C_i(\tau) = e \langle i \rangle \delta(\tau) + \langle i \rangle^2 g^{(2)}(\tau) \quad (5)$$

Výkonové spektrum fotoproudu $P_i(\omega)$ můžeme vypočítat ze známé autokorelační funkce pomocí Wienerovo-Khintchinova teorému:

$$P_i(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_i(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau. \quad (6)$$

Ze vztahu (6) plyne, že korelační funkce fotoelektronů (5), kterou lze měřit pomocí číslicových korelátorů, a výkonové spektrum fotoproudu, jsou navzájem svázány Fourierovou transformací. Z hlediska teorie je tedy jedno, zda měříme $P_i(\omega)$ nebo $C_i(\tau)$. Druhému způsobu se v posledních letech dává přednost, jelikož získané výsledky jsou jednodušeji analyzovatelné. Většina korelátorů je vybavena tzv. rychlou Fourierovskou analýzou, takže i $P_i(\omega)$ spektrum je snadno dostupné.

Podobně pro optické spektrum $I(\omega)$ lze analogicky zavést autokorelační funkci, která koreluje intenzity elektrického pole a to takto:

$$C_E(\tau) = \langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle = \langle I \rangle g^{(1)}(\tau) \quad (7)$$

Optické spektrum lze získat ze známé autokorelační funkce intenzit elektrického pole $C_E(\tau)$, podobně jako u

fotoproudu, Fourierovou transformací /5/

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_E(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (8)$$

3. Homodynní detekce

Při homodynní detekci je detektor ozářen pouze světlem, jehož spektrum má být studováno. Na výstupu z detektoru vznikají fluktuace fotoproudu, odpovídající fluktuacím intenzity optického pole. Naším úkolem je najít právě souvislost mezi optickým spektrem a spektrem fotoproudu.

Obecný vztah mezi $g^{(1)}$ a $g^{(2)}$ není. Pro optická pole, která se řídí Gaussovou statistikou platí pro normalizované korelační funkce vztah /3/ :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + g^{(1)}(\tau)^2. \quad (9)$$

Pak

$$C_i(\tau) = e \langle i \rangle \delta(\tau) + \langle i \rangle^2 (1 + g^{(1)}(\tau)^2). \quad (10)$$

Nejčastější situace se kterou se v experimentech setkáváme odpovídá následující korelační funkci $g^{(1)}(\tau)$:

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-i\omega_0\tau} e^{-\Gamma|\tau|} \quad (11)$$

Tato korelační funkce, podle vztahu (8), odpovídá optickému spektru

$$I(\omega) = \langle I \rangle \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (12)$$

Ze vztahu (12) je ihned vidět, že spektrum odpovídající korelační funkci (11) je lorentzovské s pološírkou Γ a s maximem intenzity při $\omega = \omega_0$ a s celkovou intenzitou světla $\langle I \rangle$.

Dosazením vztahu (10) do vzorce (6) pro výkonové spektrum fotoproudu dostáváme

$$P_i^+(\omega)_{\omega \geq 0} = \frac{e\langle i \rangle}{\pi} + \langle i \rangle^2 \delta(\omega) + 2\langle i \rangle^2 \frac{(2\Gamma/\pi)}{\omega^2 + (2\Gamma)^2} \quad (13)$$

kde $P_i^+(\omega)$ je definováno jen pro kladné frekvence a získá se složením kladných a záporných částí spektra.

Výkonové spektrum fotoproudu má tedy tři složky: složku výstřelového šumu $e\langle i \rangle/\pi$, složku stejnosměrného proudu $\langle i \rangle^2 \delta(\omega)$ a spektrální složku (Lorentzova křivka), která obsahuje informaci zejména o Γ ; pološířka spektra je 2Γ . Výkonové spektrum fotoproudu a odpovídající autokorelační funkce fotoproudu jsou schematicky ilustrovány na obr.1 a obr.2.

4 Heterodynní detekce

Při heterodynní detekci na fotonásobič současně dopadá studovaný světelný signál I_s a pomocný monochromatický signál z tzv. lokálního oscilátoru I_{10} s frekvencí ω_{10} (v rozptylových experimentech je to obvykle část záření samotného laseru). Tento pomocný signál se směšuje na fotodetektoru se studovaným signálem za vzniku nízkofrekvenčního signálu.

Výsledné elektrické pole světla dopadajícího na fotokatodu je dáno vztahem:

$$E(t) = E_s(t) + E_{10}^0 e^{-i\omega_{10}t} \quad (14)$$

Použitím vztahu (5) pak pro $C_i(\tau)$ za předpokladu $I_{10} \gg I_s$ dostáváme:

$$C_i(\tau) \approx e^{i\omega_{10}\tau} \delta(\tau) + i_{10}^2 + i_{10} \langle i_s \rangle \left\{ e^{i\omega_{10}\tau} g_s^{(1)}(\tau) + e^{-i\omega_{10}\tau} g_s^{(2)}(\tau) \right\} \quad (15)$$

Jestliže $g^{(1)}(\tau) = e^{-i\omega_0\tau - \Gamma|\tau|}$ pak podle vztahu (6) pro $P_i^+(\omega)$ můžeme psát:

$$P_i^+(\omega) = \frac{e^{i\omega_{10}}}{2\pi} + i_{10}^2 \delta(\omega) + \frac{2\Gamma/\pi}{\omega^2 + \Gamma^2} i_{10} \langle i_s \rangle \quad (16)$$

Signál se opět skládá ze šumové složky, stejnosměrného příspěvku a z heterodynního spektra. Jde opět o spektrum předlumeného oscilátoru s pološířkou Γ , což je poloviční hodnota ve srovnání s homodynní detekcí / viz vztah (13) /.

Dále je vidět, že v případě heterodynní detekce máme, pokud volíme $I_s \ll I_{10}$, větší užitečný signál než v případě detekce homodynní. Otázka, zda je současně příznivější i poměr signálu k šumu, není zatím uspokojivě zodpovězena.

5 Kvazielastický rozptyl světla a jeho spektrální analýza

Rozptýlené záření, vznikající při průchodu světla rozptylujícím prostředím, může být analyzováno jednak z hlediska statického (úhlová závislost intenzity, depolarizace a pod.) a jednak z hlediska dynamického (spektrálního).

Vzhledem k zaměření této práce budeme se koncentrovat na časové (frekvenční) závislosti. Omezíme se pouze na kvazielastický rozptyl světla. Jinými slovy, omezíme se jen na ty rozptylové procesy, při nichž se nemění kvantové stavy atomů a molekul rozptylujícího prostředí. Je třeba, že frekvenční změny, které při kvazielastickém rozptylu vznikají, jsou velmi malé ve srovnání s frekvencí dopadající vlny.

Tento rozptyl světla vzniká v nehomogenních systémech, jako jsou roztoky makromolekul, suspenze koloidních částic apod. V těchto systémech je rozptýlené světlo frekvenčně modulováno Dopplerovým efektem, který provází rozptyl světla na částicích vykonávajících translační Brownův pohyb. Dopplerův frekvenční posuv (v rozptýleném světle) $\Delta\omega_D = \vec{k} \cdot \vec{v}$, kde \vec{v} je okamžitá rychlost částice a \vec{k} je rozptylový vektor ($|\vec{k}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, kde θ je rozptylový úhel určený směrem primárního paprsku a polohou detektoru - viz obr.5).

Jelikož Brownův pohyb je chaotický (pohyb částic se děje ve všech možných směrech), projeví se v rozptýleném světle spojitým spektrem. Pro monodisperzní částice má toto spektrum Lorentzův tvar /4,5/. Pološířky tohoto spektra pro roztoky makromolekul leží v oblasti frekvencí 10^2 až 10^6 Hz.

Ke kvazielasticému rozptylu světla může docházet i v kvazihomogenních systémech, jako jsou kapaliny a krystaly. Jde např. o amplitudovou modulaci rozptýleného světla fluktuacemi hustoty.

Z časových (frekvenčních) závislostí rozptýleného světla je principiálně možné získat informace o dynamickém chování rozptylujícího systému. Pro řadu systémů je tento problém řešen a využíván (viz následující oddíl). Vzhledem k malým frekvenčním změnám je nutné, aby časová (frekvenční) analýza rozptýleného světla se prováděla metodami optické směšovací nebo fotonové korelační spektroskopie.

Jako zdrojů intenzivního monochromatického světla se

používá kontinuálních plynových laserů (He-Ne a Ar lasery). I když z hlediska samotné směšovací spektroskopie není nutné, aby nosná vlna byla ostře monochromatická, vyžaduje si to do jisté míry samotný rozptylový experiment. Kdyby záření nebylo dostatečně monochromatické, nebylo by možno dostatečně přesně definovat vektor \vec{k} . Laser je však pro tato měření potřebný především proto, že poskytuje intenzivní, vysoce rovnoběžné a monochromatické světlo s nízkou úrovní šumu.

Při návrhu směšovacího spektrometru rozptýleného světla je nutno věnovat značnou pozornost otázce tzv. koherenčních ploch. V reálném experimentu není totiž fotokatoda fotonásobiče nekonečně vzdálena od rozptylového objemu. Fotokatoda v takovém případě nebude homogenně osvětlena dopadající světelnou vlnou, jelikož se budou projevovat interference signálů procházejících různě optické dráhy. Z těchto důvodů je nutno volit prostorový úhel α , pod kterým detektor "vidí" rozptylový objem, a poloměr detekční plochy fotonásobiče r_0 tak, aby dráhový rozdíl mezi krajními paprsky byl menší než λ , čímž zajistíme potřebnou koherenci studovaného záření. Vezmeme-li v úvahu ohybové jevy, pak pro uspokojivou homodynní detekci by měla být splněna podmínka $r_0 \approx \lambda/\alpha$.

Schema experimentálního zařízení (homodynní detekce) postaveného a užívaného v ÚMCH ČSAV je na obr.3. Časová analýza fotonového proudu se provádí fotonovou korelací. Korelátor je v principu jednoúčelový počítač, který vypočítává

z odebraných vzorků fotosignálu autokorelační funkci fotoproudu $C_i(\tau)$. V našem případě je odebráno 100 vzorků fotoproudu (digitálně ve fotopulzech za vzorkovací čas Δt) v časových intervalech $t, t + \Delta t, \dots, t + 99 \Delta t$, ze kterých jsou vypočteny součiny $n(t)n(t + \tau)$ pro sto diskrétních časových hodnot τ ($\tau = 0-99 \Delta t$). Vlastní korelační funkce se získá sumací a středováním v postupných cyklech; $\dot{C}_i(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N n(t_j)n(t_j + \tau)$, kde N je počet sumací (počet odběrů vzorků). Okamžitý stav autokorelační křivky je možno sledovat na obrazovce, která průběžně zobrazuje obsah paměti ve všech kanálech. Korelační funkci je možno buď zapsat na XY zapisovači nebo vyděrovat na děrnou pásku k dalšímu zpracování na počítači.

Jelikož pro modelové systémy monodisperzních částic má autokorelační funkce tvar jednoduché exponenciální křivky, jsou experimentální výsledky prokládány na počítači jednoduchou exponenciálou. Proložení získáme mimo jiné hodnotu Γ , která je rovna pološířce odpovídajícího optického spektra.

7 Aplikace na studium makromolekul a jejich systémů

I. Brownův pohyb makromolekul a mikroskopických částic

Z teorie rozptylu světla v těchto systémech vyplývá, že Γ má pro monodisperzní systémy velmi názorný význam, a to $\Gamma = DK^2/4,5/$, kde D je difúzní koeficient částic.

Použijeme-li výsledků hydrodynamické teorie, pak podle Stokesova-Einsteinova vztahu je $D = kT/6\pi\eta R$, kde R je poloměr částice (hydrodynamický) a η je viskozita kapaliny. Tento vztah nám pro sférické částice umožňuje určit jejich rozměr a v případě makromolekul tzv. hydrodynamický poloměr klubka R_H .

Jestliže molekuly nebo částice nejsou monodisperzní, pak spektrum není jednoduché lorentzovské. Z odchylek experimentální korelační funkce od jednoduché exponenciální závislosti je možno ocenit polydisperzitu /4/.

II. Koncentrované roztoky makromolekul

Po překročení tzv. překryvové koncentrace c^* polymerní klubka ztrácejí svoji individualitu a více méně homogenně vyplňují objem rozpouštědla. O koncentrovaných roztocích ($c > c^*$) se mluví jako o "zapletených roztocích", poněvadž polymerní řetězce jsou navzájem zapletené. Takový roztok se také nazývá fyzikálním gelem, jelikož při dynamických měřeních vykazuje vlastnosti podobné síťovaným gelům (např. elastické vlastnosti). Charakteristickou délkou je zde střední vzdálenost ξ uzlů dočasné polymerní sítě /6/, která při dané teplotě nezávisí na relativní molární hmotnosti polymeru, nýbrž pouze na koncentraci polymeru v roztoku.

Měření pološířky spektra rozptýleného světla Γ , které dle dynamické teorie je opět lorentzovské /5/,

získáme kolektivní difúzní koeficient $D = \Gamma / K^2$, ze kterého můžeme určit střední vzdálenost ξ_H , $D = kT / 6\pi\eta\xi_H$ /5/, kde je opět viskozita rozpouštědla. Tuto interpretaci lze do jisté míry aplikovat i na silně zbotnalé gely s nízkou síťovou hustotou /7/.

Výše uvedená interpretace D je použitelná jen v nepřilíživých koncentrovaných roztocích, ve kterých ještě můžeme zanedbat vzájemnou interakci polymerních řetězců.

III. Síťované gely

Pokud měřený systém můžeme vzhledem k použité vlnové délce světla chápat jako kvazikontinuum, pak interpretace spektra kvazielastického rozptylu se musí opírat o makroskopické veličiny. V případě gelů měřením $P_i^+(\omega)$ anebo $C_i(\tau)$ získáme informace o přetlumených akustických fononech. Zdánlivý difúzní koeficient D se pak na základě dynamické teorie elastických vlastností gelů rovná podílu $2\mu/f$, kde μ je modul pružnosti ve smyslu a f frikční koeficient /8/.

IV. Polymerní kapalně krystalné

Tvarově anizotropní rigidní makromolekuly a řada jiných (také sferické) se při vyšších koncentracích uspořádávají do anizotropních struktur podobných strukturám termotropních kapalných krystalů. Studium kvazielastického rozptylu, podobně jako u gelů, poskytuje informace o přetlu-

mených akustických fononech. Jelikož jde o anizotropní struktury, lze pozorovat tyto fonony dva /9/.

V. Jiné systémy

Výše uvedený seznam nejdůležitějších aplikací není zdaleka vyčerpávající. Metodu lze úspěšně aplikovat všude tam, kde se během studovaných procesů mění výrazně hydrodynamický poloměr molekul nebo částic. Např. jí lze použít při studiu konformačních transformací makromolekul /10/, přechodů klubko-globule /11/, agregací, asociací apod. U blokových kopolymerů jí lze využít ke studiu tvorby a vlastností micel /12,13/. O možnostech dalších aplikací se lze informovat zejména ve sborníku /4/ a monografiích /5,14/. O aplikacích v biofyzice a biologii bude publikována rozsáhlá práce v Biologických listech /15/.

Závěrem lze říci, že výše popsaná směšovací spektroskopie značně rozšířila experimentální možnosti makromolekulární fyziky. Obzvláště chvályhodná je skutečnost, že její výsledky jsou dobře interpretovatelné pro celou řadu makromolekulárních systémů.

Texty k obrázkům:

Obr.1. Obecné rysy výkonového spektra fotoproudu $P_1^+(\omega)$ pro lorentzovské spektrum.

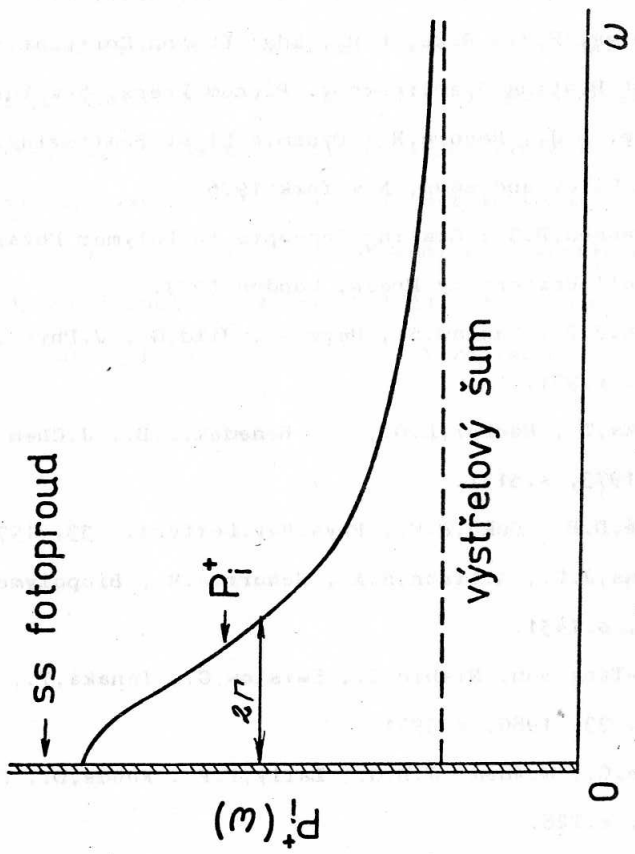
Obr.2. Obecné rysy autokorelační funkce fotoproudu $C_1(\tau)$ pro lorentzovské optické spektrum.

Obr.3. Schema experimentálního zařízení v ÚMCH ČSAV.

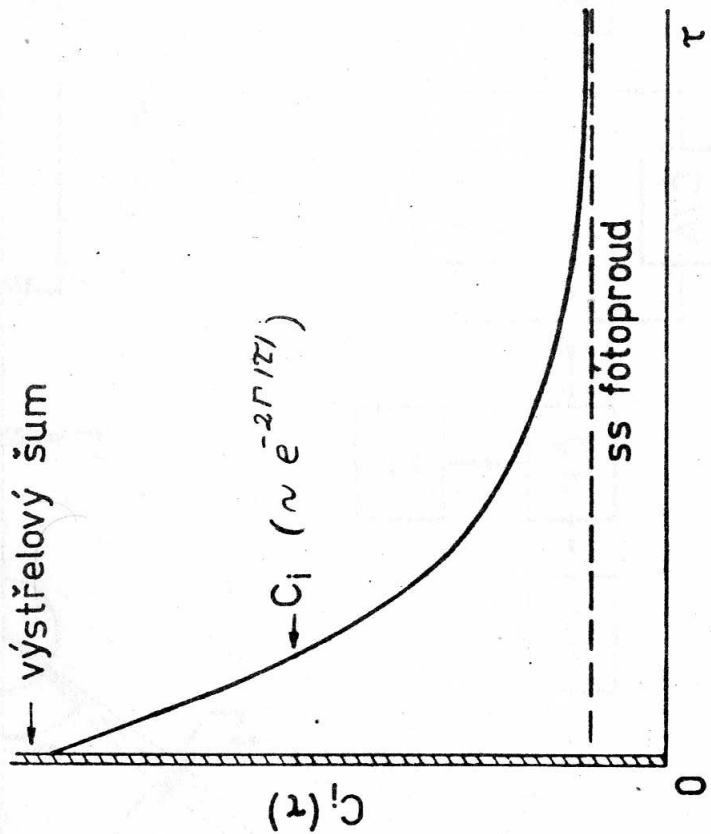
L_1, L_2 -čočky, K-kyveta, C_1, C_2 -clony, F-fotonásobič, VN-zdroj vysokého napětí, DR-diskriminátor, ČP-čítač pulzů, Z-zapisovač, Č/A-číslicově-analogový převodník, ČK-číslicový korelátor, AK-analogový korelátor (Hewlett-Packard, Model 3721 A), ZJ-zobrazovací jednotka, D-děrovač, XY - X - Y zapisovač.

Literatura

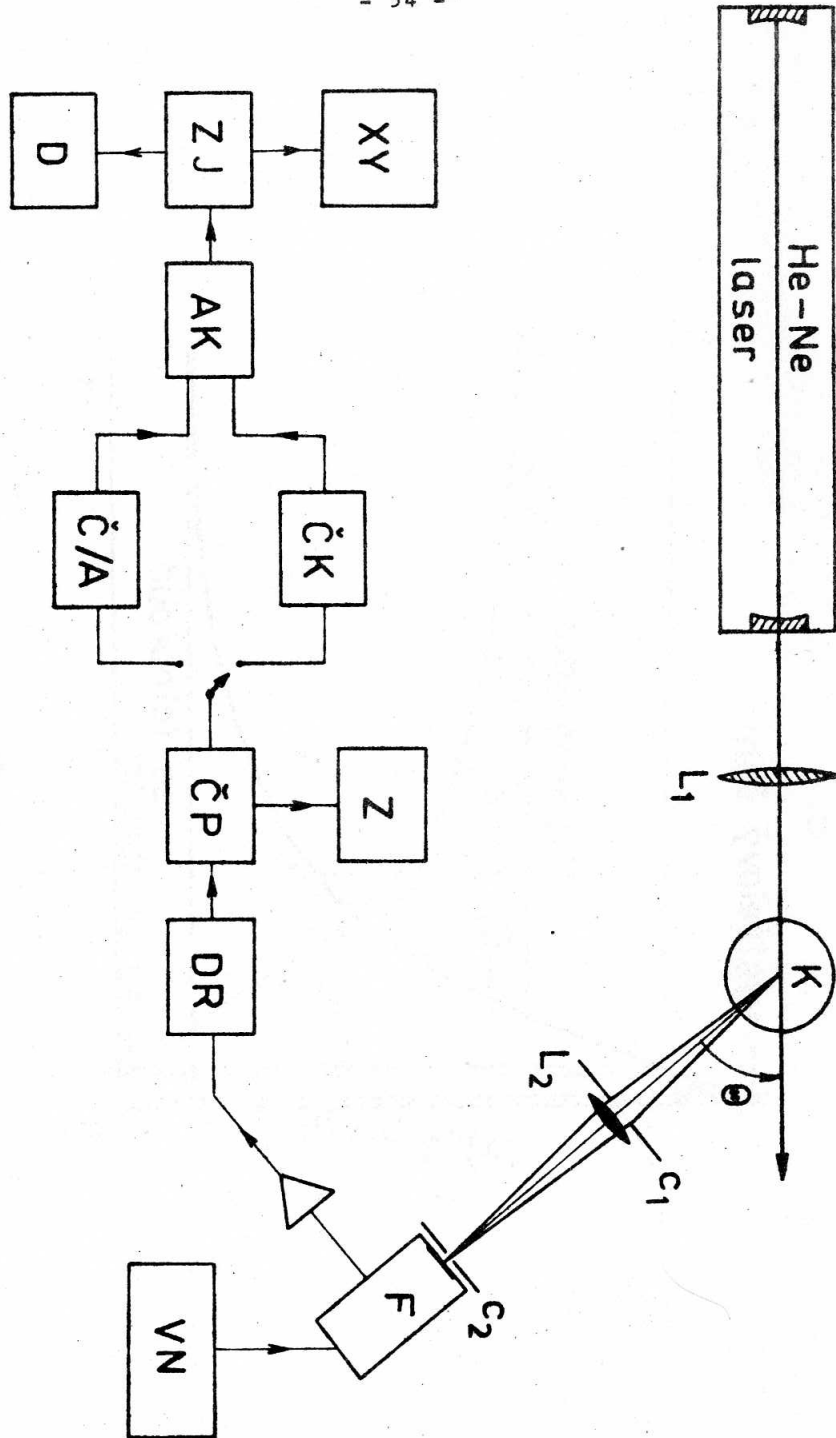
- /1/ Forrester, A.T., Gudmunsen, R.A., Johnson, P.O., Phys.Rev., 99, 1955, s.1691.
- /2/ Hanbury-Brown, R., Twiss, R.Q., Nature, 177, 1956, s.27; 178, 1956, s.1046.
- /3/ Mandel, L., Wolf, E., J.Opt.Soc.Am 53, 1963, s.1315
- /4/ Cummins, H.Z., Pike, E.R., Eds: Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy. Plenum Press, New York 1974.
- /5/ Berne, B.J., Pecora, R.: Dynamic Light Scattering. John Wiley and sons, New York 1976.
- /6/ de Gennes, P.G.: Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, London 1979.
- /7/ Munch, J.P., Candau, S., Herz, J., Hild, G., J.Phys., 38, 1977, s.971.
- /8/ Tanaka, T., Hocker, L.O., Benedek, G.B., J.Chem.Phys., 59, 1973, s.5151.
- /9/ DuPré, D.B., Duke, R.W., Phys.Rev.Letters, 33, 1974, s.67.
- /10/ Thomas, J.C., Allison, S.A., Schurr, J.M., Biopolymers 19, 1980, s.1451.
- /11/ Shao-Tang Sun, Nishio, I., Swislow, G., Tanaka, T., J.Chem. Phys. 73, 1980, s.5971.
- /12/ Price, C., McAdam, J.D.G., Lally, T.P., Woods, D., Polymer, 15, 1974, s.228.
- /13/ Mandema, W., Zeldenrust, H., Emeis, C.A., Makromol.Chem. 180, 1979, s.1521 a 2163.
- /14/ Chu, B.: Laser Light Scattering, Academic Press, New York 1974.
- /15/ Plášek, J., Gardavský, J., Kramoliš, J., Biologické listy, bude publikováno.



obr.1



obr.2



obr.3

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská, 1
za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan, CSc
Redakce Dr.M.Fara, CSc. Redakční uzávěrka září 1982.
Pouze pro vnitřní potřebu.