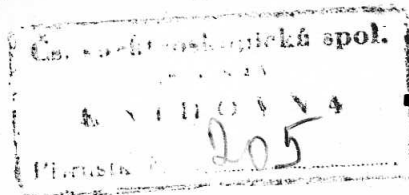


Československá spektroskopická společnost
Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha 2

Bulletin

45



1985

B u l l e t i n

Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 45

červen 1985

Z obsahu 45. čísla Bulletinu :

	str.
Zprávy ze Společnosti	2
Rámcový plán odborných akcí na rok 1986	4
Sekce optické atomové spektroskopie :	
9. pracovní seminář o využití AAS ve výzkumu a výrobě	6
16. pracovní schůze OS automatické spektrometrie v hutnictví	7
Sekce molekulové spektroskopie :	
13. seminář NMR : Matematické zpracování NMR výsledků	9
XII. seminář EPR	12
14. seminář NMR : Relaxační časy v NMR spektroskopii	13
26. pracovní schůze OS spektroskopie pevného stavu	21
OS vibrační spektroskopie	22
Sekce speciálních spektroskopických metod :	
Konference o instrumentální aktivační analýze IAA 85	23
17. pracovní schůze OS Mossbauerovy spektroskopie	24
Seminář OS lokální elektronové mikroanalýzy	25
16. pracovní schůze OS hmotnostní spektrometrie	27
Seminář OS rentgenové spektrometrie	27
OS elektronové a iontové spektroskopie	32
Komise :	
Novinky RM	34
Referáty :	
Aplikační možnosti infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (Doc. Z. Ksandr)	35
Hlavní směry vývoje hmotnostní spektrometrie (Ing. I. Šlár, Dr. M. Ryska)	39
Plán odborných akcí Fyzikální vědecké sekce Jednoty čs. matematiků a fyziků na rok 1986	46

Zprávy ze Společnosti

V 1. pololetí 1985 se konalo 9 schůzí předsednictva hlavního výboru ČSSS, na kterých byly vedle organizačních záležitostí projednávány i otázky spolupráce Společnosti s Chemickou společností, s Fyzikální sekci JČMF a se spektroskopickými sdruženími BLR, NDR a Jugoslávie.

Prostřednictvím dotazníkové akce byla provedena aktualizace členské základny. Potěšitelné bylo zjištění, že vzrůstá zájem o práci Společnosti zejména mezi mladšími spektroskopiky. Velmi výrazně byl tento jev zaznamenán především v OS AAS, což vedlo mj. i k určité orientaci pracovního semináře této skupiny ve 2. čtvrtletí 1985 na nové uživatele atomové absorpční spektrometrie.

V souvislosti s patrným omlazením členské základny upozorňuje předsednictvo hlavního výboru na trvající možnost podpory růstu odborného zájmu prostřednictvím soutěže mladých spektroskopiků. Do soutěže jsou přijímány práce autorů do 35 let ze všech spektroskopických oborů. Přijímány jsou práce již publikované nebo přijaté k publikaci; při spoluautorství je třeba předložit prohlášení autorů starších 35 let o podílu soutěžícího autora na vzniku práce. Uzávěrka soutěže v daném roce je vždy k 1. říjnu. Soutěž je dotována cenami /1. cena 2.000.- Kčs, 2. cena 1.000.- Kčs, 3. cena 500.- Kčs/. Podrobnosti sdělí sekretariát Společnosti. Vedoucí jednotlivých odborných skupin by měli přispět k popularizaci této soutěže mezi mladými odborníky ve své skupině.

39. schůze hlavního výboru ČSSS

se konala dne 3. června 1985 v Praze. Po úvodním referátu ke 40. výročí osvobození ČSSR, který připravil předseda Společnosti Dr Mráz, přednesla Dr Špačková zprávu o činnosti předsednictva, v níž podrobněji objasnila otázky spolupráce s jinými organizacemi.

Ing. Hulínský přednesl zprávu o činnosti sekce speciálních spektroskopických metod a plán práce sekce na rok 1986. Byl konstatován velmi úspěšný průběh Konference IAA 85 a Jarní školy elektronové spektroskopie.

Za molekulovou sekci přednesl zprávu a návrh plánu činnosti na rok 1986 Ing. Moravec. Předložil též ke schválení návrh

Dr Urbana, aby se změnil název odborné skupiny spektroskopie vysokého rozlišení. Po zdůvodnění Dr Urbanem hlavní výbor vyslovil souhlas, aby se název skupiny změnil na OS rotační a rotačně-vibrační spektroskopie.

Ing. Kolíhová přednesla za nepřítomného Dr Sychru zprávu o činnosti atomové sekce a předložila též plán činnosti na rok 1986. Podrobněji se zmínila o vzrůstu počtu členů v OS AAS. Z diskuze na velmi úspěšném semináři AAS v dubnu 1985 vyplynul naléhavý požadavek uspořádat kurz AAS pro začátečníky i pokročilé.

Hlavní výbor dále jednal o udělení plakety Jana Marce Marci za rok 1985. Byl přijat návrh předsednictva, aby plaketa byla oceněna práce Dr Danicy Doskočilové z ÚMCH ČSAV.

Doc. Ksandr informoval o zahraniční spolupráci. K uzavření dohody o spolupráci došlo již se Srbskou chemickou společností a byl vypracován návrh spolupráce s Chemickou společností NDR. Ve stádiu jednání jsou návrhy na spolupráci s BLR a MLR. V zájmu udržení kontinuity informací o spektroskopické činnosti v ČSSR je nutno posílat zprávy pro časopis European Spectroscopy News přes sekretariát Společnosti.

Ing. Kosina důrazně upozornil na nutnost dodržování předpisů ČSAV při podepisování cestovních příkazů a uzavírání dohod o provedení práce. Je třeba, aby každý cestovní příkaz byl podepsán oprávněným pracovníkem před započtením cesty a při použití osobního auta je nutné předložit vyúčtování formou cestovního příkazu. Je třeba dodržovat zásady ekonomického využití osobního vozu /přeprava více osob nebo materiálu/ a současně i obecně platné podmínky /zvláštní zkouška, pojištění apod./. Toto je zejména důležité při organizační práci na přípravě seminářů, kurzů a pracovních schůzí, kde v minulosti byly četné nedostatky. Případné nejasnosti je třeba projednat předem s předsednictvem hlavního výboru /prostřednictvím sekretariátu/.

Předseda Společnosti Dr Mráz informoval o spolupráci s Chemickou společností a uvedl, že budou koordinovány plány odborné činnosti obou společností.

Dr Horák oznámil, že konference o spektroskopii vysokého rozlišení v roce 1986 se zúčastní prof. Herzberg; předložil návrh, aby prof. Herzbergovi byla při této příležitosti udělena plaketa Jana Marce Marci. Návrh byl hlavním výborem přijat.

Důležité upozornění

Od června 1985 má sekretariát Čs. spektroskopické společnosti, Kozlovská 1, 160 00 Praha 6 nové číslo pražské telefonní sítě

311 23 43 .

Rámcový plán odborných akcí na rok 1986

Sekce optické atomové spektroskopie

OS atomové absorpční a plamenové spektroskopie

- a/ 10. pracovní seminář na téma "Využití AAS ve výzkumu a výrobě"
/květen, 5 dnů, Železná Ruda/
b/ Kurz AAS /září, 5 dnů, Praha/

OS spektroskopie nevodivých materiálů

- a/ Seminář o analýze nevodivých materiálů /ve spolupráci s VŠT
Košice/
b/ Pracovní schůze na téma "Analýza nevodivých materiálů meto-
dou ICP" /říjen, 2 dny, Richnava/

OS automatické spektrometrie v hutnictví

- a/ Kurz automatické spektrometrie pro začátečníky /ve spoluprá-
ci s Domem techniky ČSVTS Ostrava/ /květen, Ostrava/
b/ Pracovní schůze - téma neurčeno /říjen, 1 den, Ostrava/

OS laserové mikroanalýzy

Pracovní schůze "Zhodnocení současného stavu laserové mikroana-
lýzy v ČSSR a jejího využití podle oborů"
/květen, 1 den, Ostrava/

Sekce molekulové spektroskopie

OS vibrační spektroskopie

- a/ Kurz měření vibračních spekter /leden, 5 dnů, Praha/
b/ Pracovní schůze "Nové směry ve vibrační spektroskopii"
/duben, 1 den, Praha/
c/ Pracovní schůze "Kvantitativní analýza ve vibrační spektro-
skopii a problematika absolutních intenzit"
/říjen, 1 den, Praha/

OS magnetické rezonanční spektroskopie

- a/ 29. schůze: XV. NMR seminář /březen, 1 den, Brno/
b/ 30. schůze: XIII. EPR seminář /květen, 1 den, Pezinská Baba/
c/ 31. schůze: XVI. NMR seminář /červen, 1 den, Tábor/
d/ Letní škola: 2D NMR /srpen, 5 dnů, Brno/

OS spektroskopie pevného stavu

- a/ seminář "Spektroskopický experiment řízený počítačem"
/březen, 1 den, Praha/
b/ přednáška zahraničního hosta /květen, 1 den, Praha/

OS elektronové spektroskopie a fotochemie

Seminář "Speciální techniky luminiscenční spektroskopie"
/duben, 1 den, Pardubice/

OS rotační a rotačně-vibrační spektroskopie

- a/ IX. mezinárodní konference o IČ spektroskopii vysokého
rozlišení /ve spolupráci s ÚFCHE ČSAV/
/září, 5 dnů, Liblice/
b/ přednáška zahraničního hosta "IČ a mikrovlnná spektro-
skopie v astrofyzice" /květen, 1 den, Praha/

Sekce speciálních spektroskopických metod

OS Lokální elektronové mikroanalýzy

4.letní škola "Moderní směry kvantitativní elektronové mikro-
analýzy" /září, 5 dnů, Poljanka/

OS elektronové a iontové spektroskopie

OS se jako spolupředatel zúčastní 6. semináře soc. zemí o
elektronové spektroskopii

OS hmotnostní spektrometrie

- a/ Diskuzní den "Nové ionizační techniky a jejich využití
při analýzách vysokomolekulárních sloučenin"
/duben, 1 den, Praha/
b/ Pracovní schůze - zahraniční přednášející /téma neurčeno/
/září, 1 den, Praha/
c/ Firemní den ve spolupráci s firmou Balzers nebo Spectros

OS instrumentálních radioanalytických metod

Konference o instrumentální aktivační analýze - IAA 86
/červen, 5 dnů, Klučenice/

OS Mössbauerovy spektroskopie

Seminář 25 let Mössbauerovy spektroskopie v Československu
/květen, 5 dnů, Valtice/

OS rentgenové spektrometrie

- a/ Seminář k aktuálním otázkám metodiky a přístrojové základ-
ny rtg spektrální analýzy /květen, 5 dnů, Tatranská Lesná/
b/ Firemní den s firmou Philips

Komise pro referenční materiály

Seminář "Použití RM ve spektrochemické analýze"
/květen, 5 dnů, Teplice n. Metují/

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

9. pracovní seminář o využití AAS ve výzkumu a výrobě

Seminář se konal v příjemném prostředí rekreačního střediska NHKG v Kružberku ve dnech 22.-26.4.1985. Vyznačoval se mimořádně velkou účastí nových uživatelů přístrojů AAS, kteří se snaží osvojit si co nejdříve potřebné teoretické i praktické znalosti.

Odeznělo celkem 38 orálních příspěvků. Vzestupnou úroveň bylo znát hlavně v referátech zabývajících se metrologií, optimalizací, interferenčními vlivy a vyhodnocováním výsledků, což lze pokládat za pozitivní jev, svědčící o zodpovědném přístupu k analytické problematice.

Během semináře byly uspořádány navíc dva diskusní večery s účastí téměř všech frekventantů. Diskuse na téma "Analytický proces a jeho kritické fáze" objasnila souvislosti mezi odběrem vzorku a analytickou informací a ukázala na nezbytnost věnovat potřebnou pozornost každé fázi tohoto procesu. To je potěšitelné hlavně v současné době, kdy rozvíjení softwarového vybavení nových přístrojů svádí k přezírání této problematiky a často i k opomíjení základní etiky analytické práce.

Významným přínosem byly příspěvky zaměřené na využití výpočtové techniky, dokládající další možnosti zpřesnění analytické práce.

Potěšitelná byla také skutečnost, že odezněla velká řada aplikačních příspěvků, což nepochybně prospělo i úzce specializovaným pracovníkům.

V průběhu jednání semináře byl dán prostor též zástupcům firmy Wilhelm Werner, kteří v krátkosti předvedli své zařízení NANOpure na přípravu velmi čisté vody a zástupcům firmy Varian pro přednášku o možnostech přístroje SpectraA-30/40 a vyhodnocování pomocí datasytému DS 15.

Velký zájem všech zúčastněných vyvolalo praktické předvádění analyzátoru stopových množství rtuti /Trace Mercury Analyser/ TMA-254, vyvinutého v rámci spolupráce VŠCHT Praha a VÚHU Most a vyrobeného ve výrobových dílnách VŠCHT Praha.

Tento jednoúčelový spektrometr pro atomovou absorpci dovoluje stanovení rtuti od 0,2ng do 400ng a to v pevných, kapalných i plynných vzorcích bez předchozí chemické úpravy vzorku.

Snad všech 108 účastníků semináře bylo spokojeno s neformálním průběhem tohoto pracovního setkání, kde vedle předem vypracovaného programu bylo i dost času na diskuse, zaměřené nejen k problematice zkušenějších pracovníků, ale zejména také k problémům nových uživatelů přístrojové techniky.

Na organizaci 9. semináře AAS se podílel výbor ve složení Ing. D. Kolíhová, Dr. I. Novotný, Dr. J. Musil, Dr. M. Fara a sekretářka ČSSR P. Vampolová, již zejména patří dík za perfektní zvládnutí řady organizačních problémů, vyvolaných vysokým počtem účastníků.

K semináři byl vydán sborník abstrakt.

Odborná skupina automatické spektrometrie v hutnictví

uspořádala dne 5.6.1985 v Ostravě 16.pracovní schůzi s tématem "Aplikace tavicích metod pro rtg spektrometrickou analýzu hutních materiálů".

Na schůzi bylo celkem přítomno 25 účastníků. Celá akce měla dobrou odbornou úroveň a poskytla účastníkům cenné informace v oboru tavicích metod i o současné přístrojové technice v zahraničí i v ČSSR. Přínosem byla zejména účast zástupců výrobce tavicích pecí v naší republice k.p. ZEZ Praha, závod Rychnov, s nimiž byla konzultována a dohodnuta možnost prodeje a vývoje tavicích pecí a analyzátorů C,S v tuzemských podmínkách. Rovněž bylo doporučeno zaslat účastníkům pracovní schůze reprint hlavního referátu ing. Blahože jako užitečnou informaci pro orientaci v oblasti zahraničních tavicích pecí, tavidel a tavicího náčiní.

Z jednání přinášíme resumé 2 přednášek.

Otakar B l a h o ž , VZÚ NHKG, Ostrava: Přehled zahraničních novinek v oblasti přetavovacích pecí, tavidel a tavicího náčiní.

V přednášce byly probrány obecně výhody a zápory tavicí metody přípravy vzorků k rtg spektrální analýze na bázi boritových perel, zhodnoceny tuzemské a zahraniční odporové tavicí pece /Fischer, Netz, Hermann Moritz/. Dále byly podrobně probrány pece s plynným ohřevem Schoeps, Claisse Fluxer VI a Claisse Fluxer BIS. V části o pecích bylo rovněž hovořeno o vf indukčních pecích zahraniční proveniencie /Philips, Leco Vitrocast, Induktherm a Perl X2/. Zvláštní oddělení bylo věnováno tavicím automatům /Herzog HA6 12, Hermann Moritz/.

V přednášce byla rovněž probrána používaná boritanová tavidla a na příkladu výrobního sortimentu firmy Merck /NSR/ ukázána vhodnost jednotlivých tavidel pro určité typy materiálů.

Závěrečná část přednášky byla vyhrazena tavicímu nádobí. Byly probrány možnosti užití grafitových, vícevrstevnatých a kelímků ze slitin platiny. Rovněž byla podána informace o možnosti stabilizace slitin platiny zirkoniem a sandwichové kon-

strukci kelímků, jak ji doporučuje firma Johnson Matthey Metals /Anglie/.

Libuše Lušková, Marie Krajičková,
VZÚ NHKG, Ostrava: Současné tavicí metody v hutních podnicích v ČSSR, rozbor nedostatků.

Přednáška byla zaměřena do oblastí praktické aplikace tavicích metod. Přinesla řadu konkrétních údajů o přetavovaných materiálech, vhodných tavidlech, ředicích poměrech a tavicích časech. Pozornost byla věnována údržbě platinového nádobí, možnosti získávání chemikálií pro laboratorní přípravu tavidel. Kriticky byla zhodnocena rozměrová a hmotnostní nejednotnost československých platinových kelímků a misek, což způsobuje nereprodukovatelné výsledky při přípravě vzorků tavením na vřecích pecích. Rovněž bylo poukázáno na citelný nedostatek sloučenin lithia /Li₂CO₃/ pro přípravu tavicích směsí v laboratorních podmínkách a doporučen postup, společně spolupracovat na výrobu tavidel v rámci tuzemského výrobce /Lachema/.

SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

uspořádala dne 6.2.1985 v rámci své 26. pracovní schůze 13. seminář NMR na přírodovědecké fakultě UJEP v Brně. Tématem semináře bylo "Matematické zpracování NMR výsledků" a zúčastnilo se jej 40 zájemců. Přítomní obdrželi informační list se seznamem mezinárodních akcí z oboru NMR v roce 1985 a se seznamem literatury k tématu faktorová analýza. K problematice faktorové analýzy se také rozproudila zajímavá diskuse. Přítomní byli také informováni o mezinárodní konferenci o NMR spektroskopii, která se bude konat v Táboře od 16. do 20. 6. 1986. Seminář připravil a řídil Dr Holík. Dále uvádíme resumé přednesených příspěvků.

V. B e k á r e k , Universita Palackého, Olomouc: Závislost chemických posunů na rozpouštědle.

V přednášce byly uvedeny výsledky korelací H-1 a C-13 chemických posunů a fyzikálně chemickými vlastnostmi rozpouštědel jako jsou relativní permitivita a index lomu, Taftovy a Kammettovy a hodnoty, Dimroth-Reichertovy E_T 30 parametry a j. Odpovídající závislosti jsou dosti složité a závislé na výběru rozpouštědel. Dosud nebyla nalezena korelace, která by platila univerzálně.

T. L i p t a j , CHTF SVŠT, Bratislava: Automatické spracovanie J-modulovaných ¹³C NMR spektier.

Amplitúda v tzv. J-modulovaných ¹³C NMR spektrách závisí od dĺžky evolučnej periódy, kedy je vývoj spinového systému určovaný len spinovo-spinovou interakciou medzi spinmi. J-modulované spektrá sú určené na zvýšenie rozlíšenia NMR spektier /2D-J spektrá, subspektrálna analýza - editovanie spektier/ a určovanie hodnot spinovo-spinových interakčných konštát. V 2D NMR sa J-spektrá získavajú Fourierovou transformáciou J-modulovaných spektier. Prednáška je venovaná alternatívnejmu spôsobu spracovania týchto spektier, ktorý vy-

Zaduje méně experimentálních dat, no umožňuje získat výsledky podobně ako v 2D J-spektroskopii. Tento spôsob je zvlášť vhodný na automatické spracovanie experimentálních výsledkov.

Experimentálne intenzity, získané pomocou automatického experimentu na spektrometri, sa po prenesení na mikropočítač automaticky spracujú pomocou vhodného programu. Výsledkom je určenie typu uhlíka /C, CH, CH₂, CH₃/ a veľkostí ¹J/C-H/ interakčnej konštanty. Program využíva vybudovanú banku ¹³C NMR dát /štruktúrne fragmenty, chemické posuny, ¹J/C-H//, čo umožňuje bližšie špecifikovať štruktúrny fragment, v ktorom sa nachádza uhlík.

J. H a l á m e k , ÚPT ČSAV, Brno: Konfigurace programu LAOCOON pro spektrometr Tesla.

Program LAOCOON řeší výpočet a interaci spektra. Pro operátora je dále důležité grafické vyhodnocení vypočteného spektra a porovnání s naměřeným. Výsledně řešení použité u BS 587 je proto tvořeno dvěma programy, pracujícími pod operačním systémem DOS III. Základní program je LAOCOON převzatý od Ing.Tršky, umožňující výpočet a interaci systému do 5 spinů. Na tento program navazuje program zobrazení, umožňující zobrazit buď vypočtené spektrum nebo současně vypočtené a naměřené spektrum. Naměřené spektrum se čte z disku, při čtení se automaticky přenášá veškeré potřebné parametry a vypočtené spektrum se patřičně upraví. Při zobrazení na osciloskopu lze měnit amplitudu spektra, ss a frekvenční posun spektra. Frekvence pro interaci lze přiřazovat pomocí 2 kurzorů nebo kurzoru a terminálu. Veškeré ovládání je řešeno dvoupísmenovými povely a je zajištěna návaznost na základní programové vybavení NMR.

D. Š a m a n , Ústav organické chemie a biochemie ČSAV, Praha: Program pro práci s bankou ¹³C NMR dat.

Rozvoj konstrukce NMR spektrometrů v posledních letech umožnil měření jader s malou vlastní citlivostí nebo nízkým isotopickým zastoupením. Z nich zaujímá klíčové postavení v organických molekulách uhlík ¹³C. Jeho NMR spektrum tvoří, po zrušení spin-spinových interakcí s protony pomocí heteronukleárního širokopásmového dekaplinku, soubor čar odpovídajících jednotlivým uhlíkům v molekule. Tento čárový charakter ¹³C NMR spektra /na rozdíl od ¹H NMR spektra/ jej předurčuje k počítačovému zpracování. Spektrum je obvykle ukládáno do paměti počítače ve formě souboru čísel charakterizujících chemické posuny jednotlivých uhlíků. Takto zadané chemické posuny jsou doplněny dalšími informacemi o povaze jednotlivých uhlíků resp. dalšími údaji o struktuře látky a podmínkách, za kterých bylo spektrum získáno /rozpuštědlo, lock, literární odkaz, informace o interakčních konstantách J_{CH}, atp./.. Uvedený teoretický postup je aplikován v řadě světových databank ¹³C NMR a detailněji byl ukázán na příkladu Bremserovy databanky ^{1,2}. Nejúplnější přehled o existujících databankách ¹³C NMR dat, jejich organizaci, principech vyhledávacích programů z těchto databank i o další literatuře zabývající se touto problematikou podává práce Grayova ³.

Seskviterpenické laktony studované na našem pracovišti jsou v rostoucí míře studovány v literatuře i u nás technikami ¹³C NMR spektroskopie. Vzhledem k tomu, že v současné době existuje

ve světové literatuře cca 600 sloučenin se známými ¹³C NMR spektry, rozhodli jsme se vytvořit ze známých dat úzce specializovanou databanku ¹³C NMR dat a soubor programu v této databance hledajících sloučeniny podle zadaných kritérií. Vzhledem k jednotnému charakteru obsažených sloučenin bylo možno provést některá zjednodušení. Množství potřebných informací ke kompletní charakterizaci sloučeniny zařazované do databanky tak není veliký. Programy sloužící k vyhledávání sloučenin z databanky splňují tři základní úkoly: vyhledávají sloučeniny podle strukturních rysů /např. sumárního složení počtu a polohy hydroxyskupin, karbonylů atp./, podle zadaných chemických posunů a zjišťují, zda v databance je přítomna látka se shodným nebo alespoň podobným ¹³C NMR spektrem. Ve stádiu vytváření je grafická reprezentace nalezených struktur pomocí souřadnicového zapisovače BAK-5T.

Literatura:

1. Bremser W., Klier M., Meyer E.: Org. Magn. Resonance 7, 97 /1975/
2. Bremser W., Wagner H., Franke B.: Org. Magn. Resonance 15, 178 /81/
3. Gray N.A.B. : Prog. NMR Spectroscopy 15, 201 /1982/

O. P y t e l a , katedra organické chemie VŠCHT Pardubice: Faktorová analýza v NMR - matematický základ.

Pod pojmem faktorová analýza se v běžné praxi skrývají dvě metody - metoda hlavních komponent a faktorová analýza jako taková. Myšlenkový postup obou metod je však analogický.

V metodě hlavních komponent se předpokládá, že většinu informace uložené ve zdrojové matici, lze vyjádřit pomocí několika málo sloupcových vektorů - hlavních komponent. Ve faktorové analýze se předpokládá složitější model - rozklad zdrojové matice na součin matice skórní /analogie matice hlavních komponent a faktorové doplněny maticí chyb/.

Izolace informace reprezentované hlavními komponentami či faktory se provádí nejčastěji diagonalizací matice variability /kovarianční nebo korelační matice, v případě faktorové analýzy korelační matice s komunalitami na diagonále/, čímž se získávají tzv. vlastní hodnoty /míra izolované informace/ a vlastní vektory /základ pro další zpracování/.

Určení počtu hlavních komponent je základním problémem obou metod. K tomuto účelu se používají různé empirické vztahy a závislosti, popřípadě statistické testy založené na předpokladu normality zdrojových dat.

Izolované hlavní komponenty nebo faktory jsou abstraktní a k přiřazení fyzikálního smyslu se používá řada postupů - rotace, kombinace na základních a typických vektorech, cílové /cílené/ testování a některé další.

Důležitou vlastností obou metod je i možnost rekonstrukce zdrojových dat /krátký cyklus/ a možnost doplnění chybějících údajů ve zdrojové matici.

V oblasti NMR se obě jmenované metody používají především k vyhodnocení a zobecnění vlivu rozpouštědel na chemické posuny, popř. interpretace chemických posunů jako projevů změny skeletu molekuly. Obecně lze je použít k analýze vztahů mezi chemickým posunem a nějakým obecně specifikovaným vnitřním nebo vnějším faktorem.

P. T r š k a , VŠCHT Praha: Kvantově mechanický výpočet NMR spektra, programy typu LAOCN3.

Postupy kvantové mechaniky umožňují simulaci NMR spektra z odhadnutých parametrů nebo naopak interaktivní výpočet přesných hodnot posunů a konstant spin-spinové interakce z experimentálního spektra. Nejrozšířenějším přístupem k řešení tohoto problému je koncepce, na níž jsou založeny dnes nej-používanější programy, vycházející z postupu Bothner-By a Castellana.

Přednáška ukázala podstatu těchto postupů, zásady tvorby diagonálních i off-diagonálních elementů matice hamiltoniánu pro jádra se spinem $I=1/2$ a vztah k NMR parametrům. V další části byl popsán průběh výpočtu ve verzi LAOCN3, používané na VŠCHT Praha a byly vysvětleny rozhodující fáze výpočtu. Poslední část přednášky se zabývala strategií aplikace podobných programů, požadavky na výpočetní systém a byla ukázána limitace metody s ohledem na možnosti přiřazení čar v experimentálním spektru vícospinového systému.

XII. EPR seminář se konal ve dnech 29.-31.5.1985 v Pezinské Babě. Seminář byl uspořádán ve spolupráci se Slovenskou chemickou společností při SAV.

Mimo vzájemné informace o nejnovějších výsledcích byla v diskusi probírána problematika zajišťování obnovy přístrojového vybavení.

14. seminář NMR: "Relaxační časy v NMR spektroskopii"

Ve dnech 5.-7.6.1985 se konal ve Valticích 14. seminář NMR spolu s 28. pracovní schůzí OS magnetické rezonanční spektroskopie, tématicky zaměřený na relaxační časy v NMR spektroskopii. Celkem 51 účastníků vyslechlo plenární přednášky Dr. Zajíčka, Dr. Sklenář a Ing. Mlynářika a řadu krátkých sdělení. V rámci semináře proběhla i diskuse na téma české a slovenské názvosloví 2D-NMR spektroskopie, z níž vyplynul návrh překladu některých anglických termínů.

Dále uvádíme souhrny z přednesených příspěvků a doporučené české a slovenské termíny z oblasti 2D-NMR spektroskopie.

J. Z a j í č e k , ÚOCHB ČSAV, Praha: Teorie NMR relaxace.

V přednášce byl podán stručný přehled současného stavu teorie NMR relaxace. Bylo ukázáno využití pohybové rovnice matice hustoty spinového systému při určování vztahů mezi makroskopicky měřitelnými relaxačními veličinami a mikroskopickým chováním spinového systému pro různé relaxační mechanismy /dipól-dipolární interakce, anisotropie chemického posunu, spinová rotace, skalární a kvadrupolová interakce/.

Z. S t a r č u k , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Využití relaxačních časů v NMR zobrazování /tomografii/.

Základními faktory určujícími kvalitu obrazů v různých zobrazovacích technikách jsou poměr signálu k šumu, kontrast a rozlišení. V NMR zobrazování jsou všechny tyto obrazové charakteristiky značně závislé na relaxačních časech. Bylo prokázáno, že jak spin-mřížkový T_1 tak i spin-spinový T_2 relaxační čas umožňují daleko lépe rozlišit zdravé a nemocné tkáně než koncentrace měřených jader /většinou protonů/. Vhodným uspořádáním experimentu lze získat obrazy, jejichž kontrast je určen ve větší míře buď spin-mřížkovým relaxačním časem nebo spin-spinovým relaxačním časem. Z dostatečně velkého počtu obrazů modifikovaných T_1 resp. T_2 lze získat obrazy prostorové distribuce těchto relaxačních časů v měřeném objektu, tzv. "čisté" T_1 resp. T_2 obrazy, které jsou z hlediska lékařské diagnostiky velmi významné. Obrazy distribuce relaxačních časů umožňují získat cenné informace o pohybu tělových kapalin.

M. H o l í k , Výzkumný ústav čistých chemikálií, Lachema Brno, J. H a l á m e k , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Měření relaxačních časů pomocí 2D-NMR spektroskopie.

Při měření relaxačních časů se postupně zaznamenávají spektra s různě dlouhou prodlevou mezi excitačním a čtecím pulsem. Tuto prodlevu lze volit nahodile nebo je možno její délku pravidelně inkrementovat. V druhém případě se dá takto získaná matice dat zpracovat dvojnásobnou Fourierovou transformací jako 2D-NMR experiment. Relaxační časy se pak pro jednotlivé signály zjistí z pološifky odpovídajících single-tů v F1 dimenzi. Prakticky není třeba provádět druhou trans-

formaci pro všechny sloupce matice, ale jen pro ty, v nichž leží zvolené signály. Hodnoty relaxačních časů T_1 získané tímto způsobem jsou shodné s vyhodnocením lineární regresi, pokud je doba v dimenzi t_1 alespoň 5x větší než odpovídající T_1 . Kontrolu lze provést ze záznamu sloupce matice před druhou Fourierovou transformací z hodnoty průchodu exponenciální linie nulou.

V. Sklenář, K. Nejezchleb a Z. Starčuk, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Pulsní metody kalibrace indukce radiofrekvenčního pole dekapleru v NMR spektroskopii.

V posledních několika letech byla vyvinuta řada metod dovolujících multiplicitně selektivní excitaci ^{13}C NMR spekter. Tyto metody využívající velmi často pulsní ozařování jader ^1H , která jsou ve spin-spinové skalární interakci s měřenými spiny ^{13}C , pomocí kanálu dvojné rezonance /dekapleru/ NMR spektrometru. Přesné nastavení délek použitých radiofrekvenčních pulsů vyžaduje znalost indukce generovaného radiofrekvenčního pole. V příspěvku jsou diskutovány možnosti měření této veličiny v pulsním režimu založené na vlastnostech měřeného spinového systému.

Rozbor problému je proveden s využitím součinného operátorového formalismu /1/. Jsou uvedeny nedostatky běžně používané pulsní sekvence $90^\circ/^{13}\text{C}/ -\tau - \theta/^1\text{H}/$ /2/ pro obecný spinový systém $\text{CH}_n/\text{N} = 1 - 3/$. Tuto pulsní sekvenci lze využít jen pro měření indukce radiofrekvenčního pole v případě spinového systému CH a vývojový interval τ je nutné nastavit přesně na hodnotu $\tau = 1/2 J_{\text{CH}}/J_{\text{CH}} - \text{spin-spinová interakční konstanta } ^{13}\text{C} - ^1\text{H}/$. V opačném případě se ve spektru objevují multipletové a fázové distorze znemožňující přesné vyhodnocení. Nedostatky této metody odstraňuje jednoduchá modifikace polarizačního přenosu, charakterizovaná pulsní sekvencí $(^{13}\text{C}_{\text{sat}})\theta_x(^1\text{H})-\tau-m\theta_y(^1\text{H}), 90^\circ(^{13}\text{C})$ /3/. Teoretický rozbor vlastností této pulsní sekvence a experimentální ověření získaných výsledků jsou obsahem sdělení.

Literatura:

- 1/ O.W.Sorensen, G.W.Eich, M.H.Levitt, G.Bodenhausen, R.R.Ernst, Prog. NMR Spectr. **16**, 162 /1983/
- 2/ A.Bax, J.Magn. Reson. **52**, 76 /1983/
- 3/ V.Sklenář, K.Nejezchleb, Z.Starčuk, odesláno do tisku

L. Půček, K. Nejezchleb, V. Sklenář, Z. Starčuk, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Složené pulsy pro techniku subspektrální editace

V poslední době se pro určování typů uhlíkových atomů pomocí ^{13}C NMR spekter používá nových technik, které moduluji amplitudu signálů v závislosti na počtu přímo vázaných vodíkových atomů. Lineární kombinací takto získaných spekter lze uhlíkové signály separovat do subspekter jednotlivých typů uhlíků C, CH, CH_2 a CH_3 . Tento proces bývá označován jako subspektrální editace.

Příspěvek se zabývá rozбором technik DEPT /1/ a SEMUT /2/, které využívají pro amplitudovou modulaci proměnného editačního

pulsu $\theta/^1\text{H}/$. Dokonalost separace signálů při subspektrální editaci závisí na celé řadě faktorů. S využitím součinného operátorového formalismu je proveden rozbor uvedených metod a jejich citlivost vůči nedokonalostem vytvářeného radiofrekvenčního pole. Přeslechy mezi jednotlivými subspektry jsou diskutovány jak z hlediska nehomogenity, tak i s ohledem na velikost indukce radiofrekvenčního pole. Na základě získaných výsledků byly navrženy /3/ složené kompenzované radiofrekvenční pulsy, které dovolují potlačit přeslechy mezi jednotlivými subspektry a optimalizovat tak jednoduchým způsobem výsledky experimentů.

Literatura:

- 1/ D.M.Doddrell, D.T.Pegg, M.R.Bendall, J.Magn.Reson. **48**, 323 /1982/
- 2/ H.Bildsoe, S.Donstrup, H.J.Jacobsen, O.W.Sorensen, J.Magn. Reson. **55**, 347 /1983/
- 3/ L.Půček, K.Nejezchleb, V.Sklenář, Z.Starčuk, odesláno do tisku.

M. K a s a l, ČSAV ÚPT, Brno: Selektivní excitace amplitudově modulovanými pulsy z přístrojového hlediska.

Měření širokých spekter NMR řady kvadrupolových jader je problematické z hlediska nízké úrovně rf pole spektrometrů při excitaci pravouhlými pulsy. V těchto případech stejně jako v NMR tomografii je možné aplikovat selektivní excitaci amplitudově modulovanými pulsy, popř. v kombinaci s modulací úhlovou.

V příspěvku jsou diskutovány přístrojové problémy generace amplitudově modulovaných pulsů, linearity vř širokopásmových zesilovačů, zkreslení tvaru pulsů, regulace výkonu /rf pole/ a problémy likvidace emise šumu lineárních výkonových zesilovačů v době akvizice signálu.

M. M i g l i e r i n i, Elektrotechnická fakulta SVŠT, Bratislava, T. L i p t a j, R. P a l o v ě í k, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava: Analýza širokopásmového NMR spektra metodou DISPA.

Závislost normalizovaného disperzného od normalizovaného absorpčního módu /DISPA-PLOT/ jednodušeji ideálně Lorentzové číary je kružnica so stredom na osi absorpcie a prechádzajúca počiatkom. Každá odchýlka od Lorentzovho tvaru číary sa prejaví odchýlkou od referenčnej kružnice. Rôznym mechanizmom rozšírenia spektrálnej číary potom prislúchajú rôzne charakteristické odchýlky na DISPA-PLOTE.

Skúmala sa možnosť aplikácie metódy DISPA pri analýze tvaru širokopásmového NMR spektra dvojkomponentných polymérov. Spektrá boli simulované ako superpozícia Gaussovej a Lorentzovej číary. Na základe simulácií bolo zistené, že uvedená metóda je mimoriadne citlivá na detekciu prítomnosti aj takého množstva Gaussovej zložky v spektre, ktorá sa už nedá zistiť vizuálne. Experimentálne merania potvrdili výsledky simulácií. Na kvantitatívnu analýzu bol použitý modifikovaný DISPA-PLOT - závislosť radiálnej DISPA odchýlky od azimutálneho uhla.

V. S k l e n á ř , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Využití relaxačních časů ve strukturní analýze.

Základními parametry využívanými při interpretaci NMR spekter jsou chemický posun, spin-spinové interakční konstanty, integrální intenzita signálů a jejich tvar a pološířka. Počátkem 70. let, se zavedením pulsní NMR spektroskopie s Fourierovou transformací, staly se dalšími přímo dostupnými parametry časové konstanty relaxačních procesů. Tyto konstanty, označované jako relaxační časy, lze s výhodou využít při studiu interakcí mezi měřeným spinovým systémem a mřížkou, jejich velikost odráží dynamiku molekulárních pohybů, interakce v rámci měřeného systému i další fyzikálně-chemické děje.

Příspěvek je věnován charakterizaci základních relaxačních procesů jader ^{13}C a ^1H . Jsou uvedeny vztahy popisující relaci mezi naměřenými relaxačními časy a molekulární strukturou a diskutovány způsoby získávání strukturních informací. Na příkladech jsou ukázány možnosti využití zejména spin-mřížkových relaxačních časů ve strukturní analýze.

J. P o k o r n ý , Ústav experimentální biologie a ekologie CBEV SAV, Bratislava, T. L i p t a j , Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava: Využití relaxačních časů T_1 a T_2 protonů vody při studiu transportních jevů v živých systémech.

NMR spektroskopie má široké aplikační možnosti při studiu různých transportních jevů v živých systémech. V rostlinné fyziologii a fytopatologii měření relaxačních časů protonů vody může najít uplatnění při sledování transportu vody cez plazmatickou membránu rostlinné buňky a koreň v závislosti od různých faktorů (teplota, simulované sucha, rostové látky, herbicidy, toxiny, fytopatogeny a pod.). Pomocí relaxačních časů protonů vody lze sledovat i jejich stav v celé rostlině, což se dá perspektivně též využít při studiu vlivu různých externích činitelů a procesů fytopatogenézy.

A. L y č k a , Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice, J. H o l e č e k , VŠCHT, Pardubice: Multinukleární NMR studie organocinických sloučenin.

Měření $\delta/^{119}\text{Sn}/$, $\delta/^{13}\text{C}/$, $\delta/^{15}\text{N}/$, $J/^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}/$ a $J/^{119}\text{Sn}^{15}\text{N}/$ v koordinujících a nekoordinujících rozpouštědlech (včetně teplotních závislostí) u 8-/R₃SnO/ chinolinů bylo prokázáno, že tyto látky tvoří komplexy s pentakoordinovaným atomem cínu: v nekoordinujících rozpouštědlech koordinací s vlastním dusíkem, v koordinujících rozpouštědlech pak kompetitivní koordinací buď s vlastním dusíkem nebo molekulou rozpouštědla v závislosti na jeho donorových vlastnostech.

V ^{17}O NMR spektrech látek typu R₃SnOCOR' a R₂SnOCOR'/₂ byl pozorován pouze jeden absorpční signál, což v NMR časové stupnici odpovídá rovnocennosti obou kyslíků karboxylové skupiny, na rozdíl od analogických uhlíkových a křemíkových látek.

J. J i r m a n , A. L y č k a , Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice-Rybitví: ^{13}C a ^{15}N NMR spektra produktů kopolymerace na methylenovou skupinu, aktivovanou CONR₁R₂.

Byly studovány látky typu fenylhydrazoacetoacetamidů a fenylhydrazomalondiamidů pomocí ^{13}C a ^{15}N NMR spekter.

Byly připraveny dvakrát ^{15}N značené izotopomery. Fenylhydrazoacetoacetamidů existují v roztoku v hydrazoformě jako Z izomery. Na stabilitu Z izomerů nemá vliv tvorba intramolekulární vodíkové vazby mezi amidickým protonem a kyslíkem acetoskupiny. U fenylhydrazomalondiamidů jsou ^{13}C NMR posuny karbonylů asociovaných s hydrazonovým protonem posunuty k vyššímu poli, ^{15}N NMR posuny amidických dusíků, jejichž karbonyl je asociován s hydrazonovým protonem je posunut k nižšímu poli.

I. G o l j e r , M. H r u š k o v i c , Ľ. Z a l i b e r a , SVŠT CHTF Bratislava, J. G o l j e r , MUNZ Bratislava: ^{31}P NMR v 1 mm sonde.

Štúdium metabolismu tkanív v živých organizmech je v posledných rokoch predmetom intenzívneho záujmu v biochémii a v medicíne. Štúdium metabolismu "in vivo" je možné pomocou tzv. "topical ^{31}P NMR spektroskopie". Ďalšou alternatívou, ktorú je možné využiť, je využitie biopsií získaných zo živých organizmov. Biopsie majú priemer v rozmedzí 1 - 2 mm. Z toho dôvodu je možné tieto študovať len v sonde s malým priemerom kviet. V našom laboratóriu bola preladená 1 mm sonda na snímanie ^{31}P NMR spekter. Výsledky získané z merania vzoriek hovädzieho svalu a biopsie krysy pečene ukazujú na reálnu možnosť študovať metabolismus tkanív v sondách s malým vnútorným priemerom.

Ľ. Z a l i b e r a , I. G o l j e r , SVŠT CHTF Bratislava, J. G o l j e r , V. F á b r y o v á , MUNZ, Bratislava: ^{31}P NMR štúdium erytrocytov.

Štúdium erytrocytov pomocou ^{31}P NMR spektroskopie poskytuje široké možnosti pre určenie vitálneho stavu ľudských erytrocytov. V práci bol študovaný mechanizmus odbúravanja 2,3-difosfoglycerátu /2,3-DPG/ erytrocytov v priebehu anaeróbnej glykolýzy v Embden-Meyerhoffovom cykle. Boli získané kvantitatívne kinetické parametre 2,3-DPG skratu anaeróbnej glykolýzy erytrocytov 10 klinicky zdravých darcov. Odbúravanje 2,3-DPG prebieha ako reakcia nultého poriadku pri 21°C.

J. J a k e š , D. D o s k o č i l o v á , B. S c h n e i d e r , Ústav makromolekulárnej chémie ČSAV, Praha: Popis NMR pásů v systémech se zbytkovými statickými dipolárními interakcemi.

Tvary NMR pásů ve statických NMR spektrech síťovaných polymerů a některých dalších látek /amorfní část krystalického polyethylenu/ jsou popsány za předpokladu, že šířka pásu je úměrná hodnotě $|3 \cos^2\theta - 1|$, kde θ je úhel směru magnetického pole a mezíuzlového vektoru polymerní sítě. Tato distribuce šířek vede k typickému tvaru pásu s ostrým maximem a širokými křídly. Při popisu spekter síťovaného polyoxyethylenu se ukázalo, že ani Gaussovský ani Lorentzovský základní tvar absorpčního pásu /při pevném θ / nevyhovuje pro popis spekter. Spektra však bylo možno

velmi přesně popsat za předpokladu, že základní tvar pásu je Gaussovský a má obdélníkovou distribuci šířek od nulové šířky do určité maximální šířky. Použití Gaussovské distribuce šířek kolem nulové šířky vedlo k téměř stejně přesnému popisu spekter jako obdélníková distribuce. Analýza spekter síťovaného polystyrenu vedla k podobným výsledkům. Aplikace tohoto postupu na spektra amorfni části krystalického polyethylenu ukázala, že k jejich popisu je opět nutná úhlová distribuce šířek, ale Gaussovská distribuce základní šířky je zde příliš vysoká. V analýze spekter amorfni části krystalického polyethylenu se pokračuje.

V. M l y n á r i k , Československý metrologický ústav, Bratislava: Relaxační časy v rotující souřadnicové soustavě.

Na rozdíl od spinovo-mřížkových relaxačních časů, které popisují přechod spinového systému do stavu tepelné rovnováhy, relaxační časy v rotující souřadnicové soustavě popisují stratu fázové koherence spinového systému, tedy entropickou relaxaci. Příspěvek větší relaxačních mechanismů k obom typům relaxace ^1H a ^{13}C jader v neviskózních kvapalinách je rovnaký. Výnimkou je mechanismus skalární interakce, která se pozoruje v případě, že merané jádro má spinovo-spinovou interakci s jiným jádrem, které buď podlieha rychlé výměnné reakci nebo je kvadrupolárne a rychle relaxuje. Stípenie signálu meraného jadra sa v takomto prípade nepozoruje, prejaví sa však v skrátenej spinovo-spinového relaxačného času, resp. relaxačného času v rotujúcej súradnicovej sústave. Podobného charakteru je i relaxačný mechanizmus spôsobený rýchlou výmennou reakciou meraného jadra medzi dvoma stavmi s rozličným chemickým posunom.

Z hodnot relaxačních časů je možné teda vypočítat veľkosť interakčnej konštanty s rýchlo relaxujúcim jadrom a tiež zistiť presné aktivačné parametre rýchlych výmenných reakcií pri rýchlostiach, kedy sa už analýza tvaru čiary nedá použiť.

M. H á j e k , VŠCHT, Laboratoř syntetických paliv, Praha: Nové možnosti posunových činidel-binukleární posunová činidla,

Posunová činidla - nejčastěji β -ditetonáty lanthanoidů - přinesla do NMR spektroskopie celou řadu nových experimentálních možností. Jejich použití je však omezeno na sloučeniny, které nesou takové funkční skupiny jako $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOCH}_3$ atd. Klasická posunová činidla tvoří komplexy s olefiny a aromáty. Pro tento typ sloučenin jsou však vhodná tzv. binukleární posunová činidla /BPČ/, která byla zavedena do NMR spektroskopie v rozmezí 1975-1980. Binukleární posunová činidla jsou pravděpodobně tetratis komplex typu $\text{AgLn} / \beta\text{-dik} / 4$ kde Ln a β -dik jsou lanthanoidy a ligandy běžně používané u klasických posunových činidel. Reakce BPČ probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni dochází ke vzniku komplexu sfibra, v druhém pak ke koordinaci tohoto komplexu k tetratis aniontu.

Kvantitativní interpretace získaných limitních indukovaných posunů se provádí obdobným způsobem jako u klasických posunových činidel s tím rozdílem, že vzdálenost Ln od místa koordinace, tj. např. dvojné vazby, se uvažuje 6-8 Å.

F. H a l m o , D. S t ř e š i n k o v á , Výskumný ústav pre petrochemiu, Prievidza: ^1H NMR štúdium zmesi alkoholov a esterov rôzneho vetvenia s využitím LPČ.

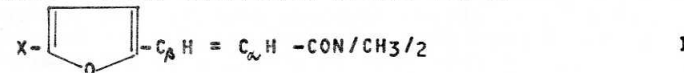
V příspěvku je uvedený způsob analýzy zmesi rovnoreťazcových a rozvetvených alkoholov a metylesterov pripravených hydroesterifikáciou a hydrogenáciou $\text{C}_{10} - \text{C}_{13}$ olefinov. Účinkom LPČ Eu/fod/3 dochádza k separácii charakteristických signálov lineárnych a rozvetvených alkoholov a metylesterov v závislosti od dĺžky alkylových skupín, ktoré zapríčínujú vetvenie v α polohe metylesterov. Postup umožňuje kvantitatívnu analýzu zloženia vetvených i lineárnych alkoholov a metylesterov v ich zmesi.

Ľ. M a l i k , SVŠT CHTF, Bratislava: ^{13}C NMR analýza alkylaromátov.

Pri výrobe alkylbenzénsulfónových kyselín v n.p. Petrochema Dubová sa alkylbenzény syntetizujú alkyláciou benzénu chlóralkánmi za prítomnosti AlCl_3 . V procese okrem požadovaných alkylbenzénov vznikajú aj nežiadúce produkty, ktoré sa odstraňujú frakcionáciou surového alkylátu, pričom v prevažnej miere ostávajú v destilačnom zvyšku. ^{13}C NMR analýza destilačných zvyškov v kombinácii s frakcionáciou ukázala možnosť kvantitatívneho stanovenia alkylbenzénov, dialkylbenzénov, dialkyltetrahydro-naftalénov, dialkylindánov a difenylalkánov. Súčasne je možné touto metódou stanoviť priemerné percentuálne zastúpenie fenylového jadra v jednotlivých polohách alkylového reťazca ako aj vzájomné orientácie alkylových reťazcov v dialkylbenzénoch.

Z. F r i e d l , M. D a n d á r o v á , Katedra organickej chémie SVŠT, I. G o l j e r , Centrálni laboratoř NMR, SVŠT, Bratislava: Substituční efekty na ^{13}C -NMR chemické posuny 5-substituovaných furylethylenů.

Problematika elektronových substitučních efektů byla studována pomocí ^{13}C -NMR chemických posunů celkem



15-ti 5-substituovaných furylethylenových derivátů I. Bylo zjištěno, že chemické posuny uhlíkových atomů C_β a $\text{C}=\text{O}$ vykazují obrácený substituční efekt:

$$^{13}\text{C}_\beta = -3.12 \sigma_{\text{I}} - 1.03 \sigma_{\text{R}} + 129.35$$

$$^{13}\text{C}=\text{O} = -2.46 \sigma_{\text{I}} - 2.03 \sigma_{\text{R}} + 166.83$$

Semiempirickou metodou CNDO/2 byly vypočteny σ_{I} , σ_{R} a celkové elektronové hustoty příslušných uhlíkových atomů a bylo potvrzeno, že dominantní vliv jak na velikost, tak i smysl ^{13}C -chemických posunů má změna π -elektronové hustoty. Podrobněji je tento efekt diskutován v termech π -elektronové lokalizované a rozšířené polarisace a efektu přenosu náboje. Současně je poukázáno na vliv dalších efektů, zejména rezonanční interakce donor-akceptor-ních center furylethylenových derivátů.

P. S e d m e r a , ČSAV Mikrobiologický ústav, Praha:
 ^{13}C NMR jako nástroj k identifikaci látek v úplných a uzavře-
 ných systémech.

Soubory posíčních nebo konfiguračních isomerů tvoří uzavřené identifikační prostory. Jsou-li k dispozici ^{13}C NMR spektra všech možných látek /úplný soubor/, lze jich použít k rozlišování uvnitř skupin. Spektrum, skládající se z n čar, je možno pokládat za bod v n -rozměrném prostoru. Použitelnými kritérii jsou pak vzdálenost mezi body, z ní odvozená norma a index podobnosti /1/, beroucí navíc v úvahu i multiplicitu signálů. Výsledky s identifikací duplikátních spekter a literárních dat jsou velmi dobré. Simulace pomocí znárodných chemických posunů /v rámci zvolené tolerance/ pomáhá odhalit slabá místa jednotlivých souborů a určit mez spolehlivosti uvedeného postupu.

1/ Bremser W., Klier M., Meyer E.: Org. Magn. Resonance 7, 97 /1975/.

J. B e l l a , Výskumný ústav liečiv, Modra, J. P o k o r n ý , D. R e m i š , W. Z i e g l e r , Ústav experimentálnej biológie a ekológie CBEV SAV, Bratislava: Štúdium účinku biologické aktívnych látok na modelové membrány pomocou NMR spektroskopie a jeho využitie pri riešení niektorých problémov ochrany životného prostredia.

V súvislosti s praktickou aplikáciou rôznych nových chemických látok vzniká otázka, či tieto látky nebudú mať negatívny vplyv na životné prostredie. Súčasná testovacia metóda, pokiaľ majú byť objektívne, sú časovo i finančne náročné a používajú sa pri nich laboratorne zvieratá. Častou príčinou toxických účinkov rôznych chemických látok je však narušenie funkcie biomembrán bunky. Na základe štúdia účinku testovaných chemických látok na modelové membrány - fosfolipidové vezikuly - sme schopní pomocou NMR spektroskopie určiť ako tieto látky interagujú s fosfolipidmi a či majú ionoforetické vlastnosti. Tieto poznatky môžu v niektorých prípadoch nahradiť alebo aspoň pomôcť vhodne zameriť ich ďalšie testovanie.

Živé systémy v narušenom životnom prostredí sú vystavené súčasnému účinku rôznych škodlivín /priemyselné prachy, herbicidy, tenzidy a pod./. V podmienkach in vivo nie je možné mechanizmy tohto tzv. synergického účinku škodlivín postihnúť kvoli prílišnej komplikovanosti živého systému. V prípade štúdia synergického účinku škodlivín na živočíšnu bunku je však možné modelovať jej biomembrány vezikulami a pomocou NMR sledovať rôzne aspekty synergizmu na membránovej úrovni.

Na príklade niekoľkých látok arteficiálneho a biologického pôvodu /fytotoxín, detergent, herbicid a antibiotikum/ sa nám podarilo dokázať ich ionoforetický účinok, objasniť jeho mechanizmus a upozorniť na ich synergizmus s ionmi kovov, ktoré sú zložkami priemyselných práčov. Vzhľadom na tieto poznatky môžeme NMR spektroskopiu považovať za screeningovú metódu, ktorá prispieje k riešeniu kľúčových problémov životného prostredia.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

uspořádala dne 27.3.1985 v rámci své 26.pracovní schůzky seminář na téma "Polovodiče $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VVI}}$: příprava a vlastnosti, zejména spektrální", kterého se zúčastnilo 27 odborníků.

Seminář byl věnován zajímavé skupině polovodičů, které mají vrstevnatou strukturu a díky tomu anizotropní vlastnosti. Těchto vlastností, např. zabudování cizích atomů do mřížky (interkalování), se začíná využívat i v praktických aplikacích, takže z látek původně využívaných jen na přípravu termogenerátorů a chladících článků se stávají velmi perspektivní materiály.

Obsáhlý referát k tématu semináře přednesl prof. Jaromír Horák z VŠCHT Pardubice (resumé je uvedeno dále). Jeho přednáška vzbudila mimořádný ohlas a vyvolala bohatou diskusi, během níž se řada přítomných nabídla provést některá měření na diskutovaných látkách na svých zařízeních. Živý zájem všech účastníků o diskutovanou problematiku předčil všechna očekávání a přiřadil seminář mezi nejzdařilejší akce skupiny v posledních letech. Seminář připravila a řídila Dr. Závětová.

J. H o r á k , VŠCHT Pardubice : Příprava a vlastnosti vrstevnatých polovodičů $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VVI}}$

V přednášce byly shrnuty metody přípravy monokrystalů a fyzikální vlastnosti, které charakterizují krystaly typu $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VVI}}$ (A = Sb, resp. Bi, B = Se, resp. Te) jako polovodiče.

První část byla věnována přehledu sloučenin se strukturou tetradymitu, byly zdůrazněny zvláštnosti struktury a ukázány možnosti zabudování cizích atomů do mřížky těchto vrstevnatých krystalů. Dále byly hodnoceny souvislosti mezi povahou bodových poruch a korespondujícími fyzikálními parametry.

V druhé části byly uvedeny výsledky vyšetřování fyzikálních vlastností (elektrická vodivost, Seebeckův koeficient, Hallova konstanta, dále některé ze spektrálních vlastností jako IČ transmise, reflektivita) na krystalech $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{Sn})$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{In})$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{In})$ a $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{S}_x$. Ze změn fyzikálních parametrů je usuzováno na povahu vznikajících bodových poruch v mřížce vrstevnatých krystalů.

Dále byly diskutovány interakce mezi antistrukturálními poruchami a vybranými příměsemi cizích atomů.

V závěru byly ukázány možnosti technických aplikací vrstevnatých materiálů $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VVI}}$ v současné době.

Odborná skupina vibrační spektroskopie

uspořádala dne 15. května 1985 v Praze přednášku prof. Sven J. Cyvina /Division of Physical Chemistry, Technical University of Trondheim, Norsko/ na téma "Keating's bending in molecular vibrations".

Jedná se o teoretickou konstrukci vibračních souřadnic dle Keatinga, která vede k podstatnému zmenšení počtu parametrů, potřebných pro výpočet vibračních frekvencí i poměrně složitých polyatomových molekul /konkrétně 6 pro 36ti atomový uhlovodík koronen/. Použitím těchto souřadnic bylo dosaženo lepší shody vypočtených frekvencí s experimentálními. Přednáška byla přednesena česky a byla příznivě přijata.

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

Konference o instrumentální aktivační analýze IAA 85

Konferenci IAA 85 uspořádala OS instrumentálních radioanalytických metod ve spolupráci s Čs. komisí pro atomovou energii a OS jaderné chemie Čs. společnosti chemické při ČSAV v Kluzenících ve dnech 12.-15. května 1985.

Konference, již se zúčastnilo 51 odborníků, se vyznačovala dobrou úrovní přednesených příspěvků, které se týkaly tří hlavních tematických okruhů: neutronové aktivační analýzy /8 referátů/, vybavení pro spektrometrii záření, především gama a jeho praktického využití /8 příspěvků a jedno krátké sdělení/ a aplikace ostatních radioanalytických metod v praxi /8 příspěvků/. Z referátů a z diskusí vyplynulo, že se oblast použití radioanalytických metod stále rozšiřuje; kromě aktivační analýzy se rozšiřuje použití radioanalytických metod při provozu jaderných elektráren, při kontrole kvality radiofarmaceutických preparátů, ve stavebnictví atd. Na pracovištích dochází k postupnému vybavování moderní měřicí technikou, především pro gamaspektroskopii, a rozšiřuje se využívání výpočetní techniky.

Po stránce odborného programu i jeho organizace byla akce zajištěna dobře. Na referáty i diskuse k nim bylo dostatek času, a tak si mohli účastníci vyjasnit řadu otázek a seznámit se s novinkami jak v metodice, tak ve vybavení jednotlivých laboratoří v ČSSR. Během konference se vyskytly určité problémy s ubytováním, které byly zaviněny rekonstrukčními pracemi na rekreačním středisku ZRUP, ale podařilo se je vyřešit ke spokojenosti účastníků.

Průběh konference jednoznačně ukázal užitečnost pravidelného setkání odborníků na konferencích IAA, a proto bude dobré uspořádat tuto konferenci i příští rok. Účastníci projevili zájem i o uspořádání menších specializovaných akcí zaměřených na moderní měřicí a výpočetní techniku i na možnosti využití metod multivariační analýzy při hodnocení dat /předpokládá se

spolupráce s OS chemetrie při ČSCH/. Čas od času /jednou za 4-5 let/ by měly být pořádány semináře věnované spektrometrii záření gama a novinkám v instrumentálním vybavení pro tuto metodu.

Každý účastník konference obdržel výtisk souhrnných přednesených referátů, který byl vydán ve spolupráci s Ústř. informačním střediskem pro jaderný program ve Zbraslavi.

Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

věnovala svoji 17. pracovní schůzi dne 19.6.1985 na elektrotechnické fakultě SVŠT v Bratislavě tématu Využití Mössbauerovy spektroskopie v amorfních a kovových materiálech. Schůze, kterou řídil Ing. Sitek, se zúčastnilo 14 zájemců. Byly předneseny tři přednášky, jejichž resumé dále přinášíme. V diskusi, která navazovala na přednášky, se dále specifikovala odborná náplň semináře, který se bude konat v roce 1986 u příležitosti 25. výročí Mössbauerovy spektroskopie v ČSSR.

M. M i g l i e r i n j, J. S i t e k, Katedra jadrovej fyziky a techniky, EF SVŠT, Bratislava: Štúdium tvaru Mössbauerovej čiary amorfnej kovovej zliatiny $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$.

Rozdiel medzi Mössbauerovými spektrami látky v kryštalickom a amorfnom stave je patrný na prvý pohľad. Kým u Mössbauerovho spektra kryštalickej látky sa jedná o úzke, zvyčajne dobre rozlíšiteľné, Lorentzove čiary, Mössbauerove spektrum amorfnej látky pozostáva zo širokých, prekrývajúcich sa čiar. Pri štúdiu štruktúrnych a hlavne magnetických vlastností amorfných kovových zliatin je nevyhnuté vedieť popísať tvar spektrálnej čiary, a teda poznať vlastne mechanizmus rozšírenia čiary. Vychádza sa z predpokladu, že pôvodná absorpčná čiara je Lorentzovho typu a v dôsledku neekvivalencie atomárnych poloh v amorfnej štruktúre dochádza k distribúcií parametrov a tým k následnému rozšíreniu čiary.

Pri štúdiu tvaru Mössbauerovej čiary amorfnej kovovej zliatiny $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ sme použili modifikovanú metódu DISPA-PLOTov. Pre jednoduchú Lorentzovu čiaru je DISPA-PLOT kružnica. Každá odchýlka od Lorentzovho tvaru čiary sa prejaví na DISPA-PLOTE odchýlkou od "referenčnej kružnice".

Vhodnosť použitia uvedenej metódy sme verifikovali na cieľových Mössbauerovských absorbátoroch. Analýzou DISPA-PLOTov pre prvú čiaru Mössbauerovho spektra $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ a porovnaním so simuláciami sme zistili, že čiara je tvorená Lorentzovými čiarami, ktorých polohy /rezonančné maximá/ podliehajú Gaussovmu rozdeleniu.

J. P a v l o v s k ý, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno: Strukturní a magnetické změny amorfních slitin Fe-B.

Amorfní slitiny $Fe_{1-x}V_xB_{16}$ / $x=0, 8, 0$ at. %/ a $Fe_5Co_75B_{20}$ byly studovány makroskopickými metodami a metodami studia hyperjemných polí. Z teplotních závislostí nasycené magnetické polarizace a měrného elektrického odporu slitin byly stanoveny jejich krystalizační teploty a Curieovy teploty amorfních i vzniklých krystalických fází. Slitiny $Fe_{1-x}V_xB_{16}$ byly v průběhu izotermického ohřevu studovány metodami jaderné magnetické rezonance a Mössbauerovy spektroskopie prostřednictvím jader izotopů ^{11}B , ^{51}V , ^{57}Fe . Průběh krystalizace byl sledován ze změn v distribuci hyperjemných magnetických polí těchto jader. Při prokládání Mössbauerovských spekter byla počáteční široká distribuce aproximována dvěma Gaussovými funkcemi. Bylo zjištěno, že růst koncentrace V v této slitině vede ke zvýšení její teplotní stability a snížení Curieovy teploty. Atomy V substitučně nahrazují atomy Fe ve výchozí i vzniklých krystalických fázích. Distribuce atomů V do krystalických fází je nestejněměrná.

Ke studiu amorfní slitiny $Fe_5Co_75B_{20}$ byla kromě zmíněných dvou metod studia hyperjemných polí použita i metoda jaderné orientace. Z výsledků měření na jádrech izotopů ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Co byla zjištěna malá teplotní stabilita amorfní fáze. Již ve výchozím amorfním stavu existují na povrchu vzorku klásky silně obohacené atomy Co. Po 30 minutovém žhání při teplotě $250^{\circ}C$ /tj. asi o 200 K níže než je teplota krystalizace/ dochází k intenzivnímu vydělování krystalického Co.

K. M e l z e r, Karl-Marx-Universität, Leipzig, DDR: Mössbauer studies on some ferrites.

Abstrakt přednášky byl dodán po uzavěrce a bude otištěn v příštím čísle Bulletinu.

Odborná skupina elektronové mikroanalýzy

uspořádala se dních 10.-12.6.1985 v Paříži v rámci seminář o automatizovaném systému CAMBAX, spojený s elektronickou pracovištěm elektronové mikroanalýzy Státního výzkumného ústavu materiálu v Praze.

Odborný program zahrnoval přednášky:

- Dr. V. Kabický, SVÚM: Konstrukce a automatické ovládání Camebaxu-Micro
 Dr. J. Hovorka, SVÚM: Možnosti analýz a popis softwaru Camebaxu-Micro
 Dr. V. Kabický, SVÚM: Použití Camebaxu-Micro v materiálovém výzkumu
 Dr. J. Hovorka, SVÚM: Nové směry rozvoje automatických elektro-
 nových mikroanalýzátorů
 Dr. F. Hnilica, SVÚM: Použití REM při studiu únavového porušování
 ocelí typu COR
 Dr. J. Holub, SVÚM: Kinetika nahličování vzorků vyrobených pro
 práškovou metalurgii

V živé diskusi bylo konstatováno, že metoda prodělává rychlý rozvoj, zejména v oblasti automatizace analýz a výpočtů. Bohužel, k ovládání řady funkcí přístrojů se dodávají mikroprocesory a malé počítače od různých výrobců, což komplikuje servis a přináší nezdědku i problémy embarga. Zkušenost ukazuje, že nejčastěji dochází právě k poruchám řídicích počítačů, které mohou většinou opravit pouze firemní specialisté za předpokladu, že mají k dispozici náhradní obvody. Bez řídicího počítače se stává celý přístroj, který je jinak zcela funkční, neovladatelný a vznikají často dlouhé prostoje, jako právě v případě Camebaxu-Micro. Vzhledem k faktu, že výrobce mikro-analýzátoru je pouze zprostředkovatelem nákupu nezbytného řídicího počítače, dochází k nepřijatelným podmínkám při uzavírání kontraktu na servis, kdy počítač, mikroprocesor a i některé části registrace impulsů, používající integrované elektroniky, jsou z kontraktu vyjmuty, protože to nejsou výrobky firmy, která kontrakt uzavírá. Vzniká paradoxní situace, že právě části, které jsou nejvíce poruchové a nezbytné pro provoz, jsou vlastními silami neopravitelné, vzhledem ke složitosti a integraci současných počítačových systémů.

Další bolestí současných automatizovaných systémů typu Camebax-Micro je jejich programové vybavení, které nemusí vždy vyhovovat požadavkům uživatele a ten nemá možnost do programu zasáhnout, neboť nejsou dodány obvykle zdrojové programy, s poukazem, že jde o duševní majetek firmy, který je třeba zvláště zakoupit. To do jisté míry omezuje práci a vnáší závislost na programech, které vytvořili lidé, nemající často ani solidní znalosti o problematice rtg. mikroanalýzy, statistickém hodnocení výsledků, korekcích atd. Tím pak ztrácí práce charakter tvůrčí činnosti s možností vlastní invence. Automatizace a computerizace metody přináší na jedné straně velké zvýšení produktivity práce, zejména s možností velkoplošných distribucí prvků, rychlou kvalitativní a kvantitativní analýzu, ale na straně druhé do jisté míry omezuje použití přístroje podle dodaného softwaru a činí uživatele závislým na nikoliv vždy optimálních programech výrobce.

Semináře se zúčastnilo 41 pracovníků z 28 pracovišť ČSR.

Odborná skupina hmotnostní spektrometrie

pořádala 16. pracovní schůzi dne 3.7.1985 za přítomnosti 27 členů OS. Na programu byly 2 přednášky dr. E. Przybylského z Ústavu organické chemie Johannes Gutenbergovy university v Mainz /MSR/ na téma: "Field Description and Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry in Metabolism Studies of Chemotherapeutic Drugs" a "Analytical Development of New Methods of Mass Spectrometry (FD, FAB, Thermospray) and Application to Structural Studies of Biological Molecules".

Přednášky byly na vysoké úrovni s předložením nepřehledného experimentálního materiálu. Členové OS hmotnostní spektrometrie měli možnost seznámit se se zcela novým mechanistickým pohledem na uvedené metody, které se teprve začínají objevovat v ČSSR. Rozhodující roli zde hrají procesy v kondenzované kapalně matrice.

Ve druhé části pracovní schůzky byly řešeny organizačně-pracovní záležitosti skupiny. Účastníci schůzky podporují návrh, aby na 10. mezinárodní hmotnostní spektrometrické konferenci ve Swansea byly uděleny pamětní medaile J.J. Thomsona prof. J. Beynonovi z Velké Británie a prof. McLaffertymu z USA.

Bylo rozhodnuto, že v r. 1986 skupina uspořádá malou letní školu hmotnostní spektrometrie pro začátečníky a středně pokročilé na Seči. Program bude zkoncipován v polovině září 1985 vybranými předními odborníky v čele s dr. V. Hanušem /ÚFCHE JH/.

Odborná skupina rentgenové spektrometrie

uspořádala ve dnech 11.-12.6.1985 v Novém Strašedci odborný seminář na téma Metody radionuklidové rtg. spektrální analýzy, kterého se zúčastnilo 33 zájemců.

V průběhu odborného semináře bylo předneseno celkem 7 přednášek. Dvě úvodní přednášky (ing. Berada, ing. Kuncič) seznámily posluchače s celkovou problematikou této metodiky a to jak po stránce aparaturní, tak i po stránce metodické /citlivost, přesnost, rozsah použití atd./ Další 2 přednášky (ing. Koč, ing. Dejblík) se týkaly jen aparaturních otázek a to v případě ing. Koče technické realizace rtg. spektrometru řízeného mikroprocesorem konstruovaného jen pomocí tuzemské součástkové základny. Přednáška ing. Dejblíka seznámila posluchače s obdobným přístrojem dovezeným od finské firmy Outokumpu Oy. Zbývající 3 přednášky byly ukázkami použití radionuklidové rtg. spektrální analýzy v různých průmyslových oblastech. V závěru semináře referovali pracovníci SOHP Kladno a Škoda Plzeň o svých zkušenostech s použitím rtg. spektrometrů s radionuklidovým buzením k účelu třídění

materiálů na šrotištích. V případě SONP Kladno se jedná o simultánní přístroj X.Met 840 pro stanovení 6 prvků, v případě Škoda Plzeň o rtg. spektrometr firmy Outokumpu OY.

Největší zájem vzbudila přednáška ing. Koče, která byla doplněna demonstrací uvedeného spektrometru v rámci instalované výstavy přístrojů. Vyplývá z ní, že v ČSSR jsou reálné možnosti pro stavbu těchto jednoúčelových zařízení, které jsou svými technickými parametry srovnatelné s obdobnými zahraničními přístroji.

Celý seminář ukázal na řadě velmi bohatých a rušných diskusí, že se jedná o problematiku, která je velmi aktuální a která má své opodstatněné místo vedle klasické rtg. spektrální analýzy.

V rámci programových a org. otázek OS referoval ing. Jarov o nové metodě bezdispersní rtg. spektrální analýzy s užitím modulovaného napětí. Na základě diskuse k tomuto tématu bylo vypracováno vyjádření OS k projektu zavedení tohoto přístroje do výroby.

J. B e n a d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora: Multielementní radionuklidová rentgenspektrální analýza a polovodičovým detektorem.

Referát byl věnován celkovému přehledu problematiky RRFA s polovodičovým detektorem, a to použití jednotlivých radionuklidových zářičů s ohledem na stanovované prvky, fyzikálními základům detekce emisních spekter polovodičovým detektorem a záznamu spekter do mnohokanálového analyzátoru, charakteristickým útvarům ve spektrech a ovlivnění spekter konstrukčním materiálem z okolí detektoru. Zvláštní pozornost byla věnována metodám zpracování naměřených spekter a výpočtům koncentrací metodou základních fyzikálních parametrů.

Závěrem byly uvedeny výsledky praktických aplikací na nerostných materiálech a dosahované meze stanovitelnosti.

J. K u n c í ě , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora: Použití přenosných radionuklidových rentgenofluorescenčních analyzátorů v různých oblastech národního hospodářství.

V referátu byly shrnuty informace o aplikacích přenosných RRF analyzátorů, především v čs. geologické prospekci a závodech na těžbu a úpravu rud. Byly podrobněji popsány dva typy RRF analyzátorů kompletovaných v ÚNS Kutná Hora - se spektrometrickou jednotkou TESLA NZG 201 a s měřicí hlavicí ÚNS pro práškové vzorky /RRF 2/ a pro měření kusových vzorků, resp. na důlních stěnách /RRF 3/. Byly popsány dvě metody výroby a vyvažování diferenčních filtrů, osvědčená metodika kalibrace a měření a typické příklady aplikací.

Perspektivně lze počítat s brzkou dostupností přenosných RRF analyzátorů bez diferenčních filtrů - s nechlazeným polovodičovým detektorem a miniaturním mnohokanálovým analyzáto-rem impulzů např. na bázi osobního minipočítače.

Byly podány stručné informace o vývoji nového typu analyzátoru pro expresní kontinuální multielementní RRF analýzu vrtných jader.

L. K o ť , Fakulta všeobecného lékařství UK, Praha: Problematika realizace jednokanálového spektrometrického analyzátoru řízeného mikroprocesorem.

Současný stav čs. /resp. RVHP/ elektroniky umožňuje realizaci mikroprocesorem řízeného rentgenfluorescenčního spektrometrického analyzátoru, který do značné míry automatizuje práci s tímto typem přístroje a vyhodnocování výsledků měření. Toto řešení je přínosem i z hlediska radiační hygieny, neboť v době, kdy probíhá měření, nemusí být obsluha v bezprostřední blízkosti přístroje.

Mikroprocesor svým programem ovládá automatické odclonování zářiče, nastavení filtru /je-li požadováno měření filtrovou metodou/, parametry zesilovacího traktu a parametry amplitudové analýzy signálu z detektoru. Automaticky odměří požadovanou dobu měření a vyhodnotí četnost záření ve zkoumaném energetickém rozsahu. Výsledky měření může udávat buď přímo v podobě změřené četnosti, či četnosti přepočtené na jednotku času, nebo může podle naprogramovaného algoritmu, za použití základních matematických operací, provést další zpracování změřené četnosti. Tak může například přepočítat změřenou četnost na obsah popela v měřeném vzorku uhlí nebo na obsah Fe ve vzorku lupku. Příkladem takového přístroje je automatický analyzátor obsahu Fe v lupcích, realizovaný pro ČLUZ Nové Strašecí. Programově lze u takových přístrojů řešit například i vícekanálová měření v časovém multiplexu, proměňování celého spektra /nepravý mnohokanálový/ nebo výpis protokolu o měření např. prostřednictvím dálkopisného přístroje. Příkladem takových konstrukcí jsou Podílový rentgenfluorescenční analyzátor typ 107-1 a Programovatelný rentgenfluorescenční analyzátor typ 116-1, které pracují v Ústavu geologie a geotechniky ČSAV.

B e n e š o v á , MŠLZ Velké Opatovice: Stanovení Fe₂O₃ v žáruvzdorných jílovcích.

Obsah Fe₂O₃ v žáruvzdorných jílovcích východočeské křidy se pohybuje v rozmezí 1-15%. V těchto sedimentárních horninách se vyskytuje v několika strukturních formách z nichž nejdůležitější jsou pyrit, siderit a sekundárně vzniklý Fe₂O₃ · H₂O.

Kyslíčník železitý snižuje žáruvzdornost suroviny a podle normy nemá jeho obsah překročit 3,5%. Pro současnou báňskou technologii, která využívá výkonných těžebních zařízení, již zcela nevyhovují dosud používané analytické metody, jako na př. silikátová analýza nebo i klasická rentgenfluorescenční analýza, které jsou velice přesné, ale také časově náročné. Pro stanovení obsahu Fe₂O₃ se pro účely báňské technologie lépe osvědčila RRFA, která je méně přesnou analytickou metodou než výše jmenované, zato však je možné obdržet výsledek stanovení během několika minut. Přesnost metody, která byla v rozmezí 2-3,5% Fe₂O₃ vypočtena na ± 21%, je pro tento účel vyhovující.

Současně bylo zjištěno, že vlhkost do 10% neovlivňuje výsledek stanovení. Vzhledem k tomu, že pro analýzu stačí jen hrubé podrcení vzorku pod 0,2mm, je možno analýzu provést velice rychle a je-li to nutné, přímo na těžební lokalitě.

J. W a n k o v á , VÚAnCh, Ústí n.L.: Stanovení plošné hmotnosti Ru na titanových anodách metodou radionuklidové rtg-spektrální analýzy.

Metoda je založená na měření intenzity charakteristického rtg záření RuK_{α} vybuzeného v povrchové vrstvě anody radionuklidem ^{109}Cd . Měřicí sestava pro realizaci této metody se skládá z rtg spektrometru Robotron typ 20046, vybaveného jednorázovým amplitudovým analyzátozem, ze scintilačního detektoru, tiskárny a měřicí hlavice s radionuklidem ^{109}Cd .

Měření se provádí příkládáním měřicí hlavice na zvolené místo anody a následným odečtením intenzity vybuzeného rtg spektrální linie RuK_{α} za 10 sec.

K vyhodnocení naměřených dat slouží sada standardů o známé plošné hmotnosti ruthenia, které byly připraveny stejnou technologií jako průmyslové anody a jejich plošná hmotnost byla zjištěna vážením. Kalibrační závislost je v celém sledovaném rozsahu 1 - 20 g Ru/m² lineární, chyba stanovení $\sigma_{rel} = \pm 5\%$.

Hlavní předností této metody je její nedestruktivnost, rychlost a možnost použití nejen v laboratoři, ale i v provozních podmínkách. V případě měření v provozu je přístrojová sestava doplněna plynovým proporcionálním detektorem, který na rozdíl od scintilačního detektoru dovoluje měření i v silném magnetickém poli elektrolýzy.

Vypracovaná metoda poskytuje informace o homogenitě rozložení a celkové průměrné hodnotě plošné hmotnosti Ru v aktivní vrstvě a slouží ke kontrole nově vyráběných a reaktivovaných titanových anod a ke stanovení úbytku Ru v aktivní vrstvě pro odhad předpokládané životnosti anod v provezech elektrochemických výrob.

P. B e j b l í k , ÚTZCHT Praha: Analyzátor X-MET firmy Outokumpu OY.

Analyzátor je založen na měření rozptylu rentgenfluorescenčního záření. S kompletním vybavením je schopen měřit prvky od Z 13-92 /Al-U/.

V našem případě byl přístroj objednan pro měření obsahu síry v uhlí v rámci státního úkolu vývoje a výstavby fluidního kotle 19 MW s odsíčováním. Hlavním požadavkem byla rychlost stanovení síry a možnost operativního dávkování vápence pro odsífování. V našem případě je přístroj vybaven pouze pro měření lehkých prvků v práškovém stavu.

Základ analyzátoru tvoří elektronická jednotka s mikroprocesorem. Pro měření příslušných prvků jsou dodávány dva druhy sond - pro lehké a těžké prvky. Dále firma dodává

i povrchovou sondu pro měření složení plechů, kusových či práškových materiálů. Hlavní součástí sondy tvoří proporcionální počítač a zářič. Pro lehké prvky se používá zářič Fe-55 a detektor s náplní Ne-CO₂. Pro těžké prvky se užívá zářičů Cm-244, Pu-238, Cd-109 a detektor s náplní Xe-CO₂ nebo Am-241 s náplní detektoru Kr-CO₂ či Ar-CO₂. K vybavení dále patří kyvety na práškové či kapalně vzorky a sada referenčních vzorků čistých prvků pro kalibraci. Přístroj může pracovat buď na síť 220 V nebo na Ni-Cd články.

Elektronická jednotka je vybavena třemi konektory /síť, magnetofon, sonda/, třípolovým přepínačem, tlačítkem start, displejem, světelnou indikací nabíjení a měřičem nabití baterie. Přístroj lze nastavit na 8 různých kalibrací a při každé kalibraci je možno měřit 4 prvky současně.

Ke kalibraci se používá 3. metod:

- 1/ Metoda normového vzorku s pomocí jednoho standardu /pro materiály s malým kolísáním obsahu měřených prvků/
- 2/ Metoda kalibrační křivky /10 standardů/.
- 3/ Maticový model /až 20 standardů - nejpřesnější metoda/.

Pro přípravu práškových vzorků doporučuje výrobce velkou jemnost až 20 μm.

Výsledky měření po uplynutí měřicího času /1 až 16 min./ se objeví na displeji v % v pořadí prvků 1 až 4.

Přístroj je dále vybaven signalizací různých poruch a chyb, špatného nastavení voličů, nevhodných vzorků apod.

Výrobce udává pro přesnost stanovení síry v uhlí hodnotu 6 %. Při měření některých jednoduchých vzorků i vzorků uhlí s malým obsahem S byla dosažena 0 až 8% shodnost s výsledky chem. analýzy. U jiných druhů uhlí však výsledky byly podstatně horší. Pro dosud malý počet provedených analýz a zkušeností není možno prozatím dělat obecné závěry.

P. R o u b í č e k , ČLUZ, Nové Strašecí: Analýzy Fe₂O₃ pomocí přenosného radionuklidového rtg spektrometru.

Radionuklidový spektrometr sestává ze zářiče Pu 238 s poločasem 92 let, jehož energie záření je právě vhodná pro excitaci železa. Detektor je proporcionální plněný Ar+CH₄ a rozlišovací schopnost pro K_{α} Fe je 20%. Před okénko detektoru je možné pomocí otáčivého karuselu předřadit jeden z osmi absorpčních filtrů. Ovládání spektrometru, jeho kontrola a vyhodnocení je řízeno mikropočítačem.

Celé zařízení mimo baterie je ve dvou skříních, každá váží méně než 5 kg. Baterie váží cca 3 kg a umožní měřit až 6 hod.

Vliv zrnění, vlhkosti a množství vzorku nebyl pro stanovení obsahu železa pozorován. Průměrný rozdíl mezi stanovením Fe₂O₃ pomocí radionuklidového spektrometru a stanovením podnikovou laboratoří je 0,1% při obsahu Fe₂O₃ v rozmezí 1 % až 3,5 % - Tato přesnost je pro daný účel dostatečná.

Při měření dlouhodobé stability se ukazuje jako hlavní vliv nestabilita polohy píku. Dlouhodobě se mění poloha píku až o 8 kanálů, což reprezentuje 400 eV. Na základě této nestability by se zdálo vhodnější použít měření pomocí diferenčních filtrů. Při tomto měření však výrazně vzrůstá statistická chyba a průměrná chyba stanovení vzrůstá z 0,1% pro měření bez filtru na 0,3% Fe_2O_3 pro měření s dvojicí filtrů při stejné době měření (200 s). Pro toto měření by proto bylo nezbytné použít silnější zářič.

Odborná skupina elektronové a iontové spektroskopie

uspořádala ve dnech 13. - 17. května 1985 v Jaroměřicích nad Rokytnou Jarní školu elektronové spektroskopie.

V rámci školy bylo předneseno 16 zvaných referátů a k nim 6 koreferátů, ke kterým se účastníci sami přihlásili. Referáty se týkaly nejdůležitějších druhů elektronové spektroskopie a jejich aplikací.

Autory zvaných referátů byli pracovníci ČSAV, vysokých škol i pracovníci z průmyslu, kteří se danými obory již delší dobu sami aktivně zabývají. Tematika sahala od čisté teoretických základních otázek přes experimentální metodiky až k některým důležitým aplikacím (např. ve strojírenství).

O školu byl nečekaně velký zájem, takže kapacita objednaného objektu sotva stačila.

Pro informaci uvádíme seznam přednášek, jejichž sborník je možno objednat v sekretariátě Společnosti.

L. E c k e r t o v á , MFF UK, Praha : Elektronové spektroskopie jako metody zkoumání povrchů pevných látek

E. T o m k o v á , MFF UK, Praha : Analyzátoři energií elektronů

M. D v o ř á k , Tesla - Vakuová technika k.p., Praha : Kanálkové násobiče jakožto detektory pro elektronovou spektroskopii

J. P a v l u c h , MFF UK, Praha : Analogové obvody elektronových spektrometrů

V. M a l á t , MFF UK, Praha : Numerické zpracování dat z elektronových spektrometrů

I. B a r t o š , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Teoretické aspekty Augerova jevu

F. A l l m e r , Tesla Holešovice k.p., Praha : Problém pozadí při vyhodnocování tvaru Augerovy linie v nízkenergetické oblasti

J. Š u b a , ÚVZÚ k.p. Škoda, Plzeň : Využití AES ve strojírenství

Z. W e i s s , ÚVZÚ k.p. Škoda, Plzeň : Současný stav elektronického vybavení aparatur pro AES

P. Ř e p a , MFF UK, Praha : Změny složení zbytkové atmosféry v UHV systémech vlivem měřicích procesů

J. Z e m e k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Kvantitativní AES

M. K o u t n í k , SVÚM, Praha : AES lomových ploch vytvářených ve vakuu

M. L e n c , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Nová koncepce analytického elektronového mikroskopu

M. W i n k l e r , Tesla Brno k.p., Brno : AES aplikovaná v REM s vysokou rozlišovací schopností

Z. B a s t l , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : Princip a aplikace metody ESCA

V. C h á b , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : UPS s použitím synchrotronového záření

I. K o u k a l , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Interpretace spekter UPS

V. A n d ě r a , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : Numerické zpracování fotoelektronových spekter

J. L u k á š , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha : Použití ESCA pro studium polymerů

M. L á z n i č k a , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Spektroskopie charakteristických ztrát

V. S t a r ý , Mikrobiologický ústav ČSAV, Praha : Metody EXELFS a EXAFS se zřetelem na elektronovou spektroskopii

O. S c h n e e w e i s s , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů ve studiu povrchů kovových materiálů

KOMISE

Komise pro standardy a referenční materiály

Z. V a l c h a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora:
Novinky RM .

V roce 1984 vyšlo zvláštní číslo časopisu Geostandards Newsletter, které obsahuje podrobný popis složení 170 mezinárodních referenčních materiálů /RM/ především silikátových hornin a minerálů.

Ve Stále komisi RVHP pro spolupráci v oblasti geologie byla v roce 1984 navázána spolupráce při přípravě standardních vzorků /RM/ izotopického složení. Do první etapy je zařazena příprava těchto materiálů: koelgiaský mramor /SSSR/, reagens uhličitán vápenatý /SSSR/, vápenec /NDR/, magnezit /ČSSR/, aragonit /ČSSR/, anhydrit /NDR/.

Dalšími rozpracovanými standardními vzorky chemického složení akce RVHP jsou laterit /Kuba/ a metasomatit /MLR/.

Ústav nerostných surovin v Kutné Hoře plánuje v rámci akce RVHP přípravu standardního vzorku rudy vzácných zemin TRV /bastnesit-parisitová ruda z Vietnamu/.

REFERÁTY

APLIKAČNÍ MOŽNOSTI INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ

Doc. Dr. Ing. Zbyněk Ksandr, CSc.

V poslední době setkáváme se stále častěji v odborné literatuře, firemních prospektech i v obecných publikacích s pojmem Fourier Transform Infrared Spectroscopy /FT-IR/. Spojení Fourierovy transformace se spektroskopickou metodou bylo poprvé použito v NMR spektroskopii, později i v infračervené spektroskopii. Tím ovšem využití této matematické operace ve spektroskopických disciplínách není vyčerpáno. V poslední době byla Fourierova transformace použita ve spojení s hmotnostní spektrometrií.

V této krátké informaci, obecně zaměřené, chtěl bych pojednat o aplikačních možnostech infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Nebudu se zabývat teoretickými základy metody ani konstrukčními otázkami spektrometrů, zaměřím se však na porovnání s "klasickou" infračervenou spektroskopií.

Zavedení interferometrů v kombinaci s Fourierovou transformací do infračervené spektroskopie znamenalo kvalitativní skok vpřed v tomto oboru. Je proto nasnadě otázka - nahradí plně spektrometry na bázi interferometrů mřížkové disperzní infračervené spektrometry? Jak je tato otázka složitá, o to složitější a nejednoznačnější je odpověď na ni. Pokusím se na porovnání výhod i nevýhod obou typů přístrojů a aplikačních možností navést čtenáře k utvoření vlastního názoru.

U FT-IR spektrometrů je proti mřížkovým disperzním spektrometrům řada teoretických výhod, které však v experimentální praxi nelze plně využít.

Největší předností FT-IR spektrometrů je rychlost snímání spekter. Tím, že jsou všechny frekvence snímány současně - u mřížkových spektrometrů v daném okamžiku je registrována jen úzká část spektra, vymezená monochromátorem - je doba k získání spektra nepoměrně kratší /v jedné sekundě lze zachytit až několik desítek interferogramů/. Tuto výhodu můžeme

využit v případech, kdy se jedná o sledování rychlých dějů, u kterých akviziční čas je omezen vlastním experimentem, zatímco u mřížkových spektrometrů je nemožně dlouhý, nebo v případech kombinace s procesy časově determinovanými /např. ve spojení s plynovým ev. kapalinovým chromatografem/.

Další výhodou FT-IR spektrometrů je jejich rozlišovací schopnost /viz tab. I/. Rozlišení je v celém rozsahu spektra konstantní. Tato přednost umožňuje použití infračervené spektroskopie i v těch případech, kdy pro složitost infračerveného spektra mřížkové přístroje nevyhovují.

Rovněž poměr signálu k šumu /S/N/ je výhodnější ve srovnání s mřížkovými spektrometry, což je podmíněno vyloučením vlivu rozptýleného záření. Na zlepšení výsledků má vliv i jejich větší světelnost.

Spojení FT-IR spektrometru s počítačem /toto spojení je nezbytné/ umožňuje plně automatizovat nejen vlastní měření /chod spektrometru/, ale i další zpracování naměřených dat. Počítačová část zvyšuje pořizovací cenu těchto přístrojů. To je určitou nevýhodou ve srovnání s mřížkovými spektrometry. Když však uvážíme, že v současné době početní zpracovávání experimentálních dat je běžnou praxí, pak musíme i v případě mřížkových přístrojů mít k dispozici počítač s datastanicí. Přičteme-li pořizovací náklady přídatného počítače k ceně mřížkového spektrometru, dojdeme přibližně ke stejné ev. i k vyšší hodnotě ve srovnání s cenou FT-IR spektrometru.

Experimentálně-technické možnosti FT-infračervené spektroskopie značně rozšířily aplikační pole infračervené spektroskopie. Výhodný poměr signálu k šumu a vysoké rozlišení FT-IR spektrometrů umožňuje identifikovat a stanovit jednotlivé složky ve směsích - např. při analýzách komplexních léčiv, polyvitaminových přípravků. Dovoluje postihnout i velmi malé rozdíly ve spektrech. Jako příklady lze uvést rozlišení různých forem asociace látek ve zředěných a koncentrovaných roztocích, rozlišení jednotlivých stereoisomérů na bázi intermolekulárních interakcí s opticky aktivním rozpouštědlem. V těchto případech jsou běžně získaná spektra identická.

Spektra lze získat v dostačující kvalitě i při nízkých úrovních signálů - např. při zjišťování atmosferického znečištění spalnými plyny naftových či benzinových motorů. FT-IR spektroskopie byla aplikována i ve výzkumu kosmu při studiu mezihvězdného prachu, v restaurátorství umožňuje získat komplexní informaci o použitých malířských materiálech z extrémně malých vzorků pro volbu vhodného postupu restaurátorských prací nebo při rozhodování o pravosti či padělku uměleckého díla.

Ve spojení s mikroskopem umožňuje měřit mikroskopické vzorky. Tato technika našla uplatnění v kriminalistice při identifikaci otisků prstů, v katalýze při studiu naadsorbovaných látek na površích.

V kvantitativní analýze umožňuje zjednodušení procesních programů při zvýšené přesnosti stanovení ev. automatizaci seriových analýz.

Značnou výhodou FT-IR spektroskopie z hlediska aplikačních možností je její rychlost. Ta umožňuje např. spojení s plynovým chromatografem, kterým lze získat maximální počet informací v minimální době experimentu a z minimálního množství vzorku /ng množství vzorku, v 30 sekundových intervalech lze registrovat

spektra látek vycházejících z chromatografické kolony /Obdobně byla aplikována FT-IR spektroskopie ve spojení s kapalinovou chromatografií a chromatografií na tenké vrstvě. Nabízí se i možnost trojkombinace plynové chromatografie s FT-IR spektroskopií a hmotnostní spektrometrií.

Tento trend v instrumentaci analytických metod je ve shodě a splňuje současné požadavky kladené na analytickou chemii - identifikovat a stanovovat malá množství látek v mnohasložkových směsích v co nejkratší době při zachování vysoké úrovně přesnosti a reprodukovatelnosti určení.

FT-IR spektroskopie otevírá široké pole aplikací při analýzách biologických materiálů, při studiu interakcí mezi biologickým substrátem a činidlem /např. léčivem/ v biochemii, lékařství a moderních biotechnologiích.

Přímé spojení FT-IR spektrometru s počítačem dovoluje znázornění 2- i 3-dimenzionálních spekter, zjednodušuje identifikační postupy porovnáním s katalogy a pod.

Co říci závěrem, jak odpovědět na otázku položenou v úvodu. Podle mínění odborníků budou v blízké budoucnosti koexistovat vedle sebe oba typy infračervených spektrometrů. Mřížkové spektrometry představují technicky spolehlivý typ přístrojů, který splňuje požadavky kladené při řešení celé řady problémů. Ovšem v případech, kdy nestačí jejich rozlišovací schopnost, pomalost či menší citlivost, je jediná možnost použít FT-IR spektrometr. Dá se však předpokládat, že s rozvojem přístrojové techniky na moderních principech elektroniky se sníží i cena FT-IR spektrometrů, která je v současné době největší překážkou jejich rozšíření. Pak pravděpodobně vytlačí FT-IR spektrometry z chemických laboratoří infračervené spektrometry mřížkové.

Při volbě vhodného typu infračerveného spektrometru rozhoduje několik hledisek. Rozhodujícím hlediskem jsou nároky na kvalitu spekter měřených látek pod zorným úhlem cíle řešeného problému. U obou typů přístrojů je třeba rozlišovat rutinní /pro běžnou seriovou, kontrolní práci/ a špičkové přístroje /pro vědecko-výzkumnou práci/. V hrubém přiblížení se dá říci, že rutinní FT-IR spektrometry svými parametry, experimentálními možnostmi i cenově jsou srovnatelné se špičkovými mřížkovými spektrometry /viz tab. I/. Zatímco špičkové FT-IR spektrometry převyšují mřížkové spektrometry jak v rozlišovací schopnosti tak i citlivosti měření. Z aplikačního hlediska mají daleko širší záběr možností.

Ne nepodstatným hlediskem při volbě typu přístroje je i ekonomický faktor - pořizovací cena přístroje.

Tabulka I.

Porovnání rozsahu / $\tilde{\nu}$, cm^{-1} / a maximálního rozlišení vybraných představitelů mřížkových / disperzních/ a FT-infračervených spektrometrů

přístroj typ	rozsah [cm^{-1}]	maximální rozlišení [cm^{-1}]	správnost [cm^{-1}] [% T]	reprodukova- telnost [cm^{-1}] [% T]
mřížkové rutinní				
P E 783	4000-200	1,2	± 3 $\pm 0,2$	$\pm 0,05$ $\pm 0,05$
špičkové				
P E 9836	5000-180	0,5	± 2 $\pm 0,1$	$\pm 0,005$ $\pm 0,01$
FT-IR rutinní				
IFS 85	4000-220	0,5		
špičkové				
IFS 113v	4000-20	0,1		

Pozn.: P E Perkin-Elmer
IFS Bruker

Literatura

- Griffiths P.R., Sloane H.J. and Hannah R.W.: Applied Spectroscopy, 31, 485 /1977/
Griffiths P.R.: Science, 222, 297 /1983/
Borman S.A.: Analytical Chemistry, 55, 1054 A /1983/
Grasselli J.G.: Analytical Chemistry, 55, 874 A /1983/
Hirschfeld T.: Part 1, European Spectroscopy News 51, 13 /1984/
Part 2, European Spectroscopy News 55, 15 /1984/
Kellner R. and Götzinger G.: Bruker Report 1/1985, 27 /1985/

HLAVNÍ SMĚRY VÝVOJE HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

Hmotnostní spektrometrie patří ke spektrálním analytickým metodám, které v posledním desetiletí zaznamenaly největší rozvoj, čímž se jí otevřely zcela nové aplikační perspektivy. Tak např. hmotnostní rozsah byl rozšířen téměř o řád a nové ionizační techniky umožňují zkoumání i netěkavých vysokomolekulárních nebo iontových sloučenin. Potenciální možnosti hmotnostní spektrometrie nastínili R.G.Cooks, K.I.Busch a G.L.Glish /Science 222, 273 /1983//; z této práce, jistě zajímavé nejen pro pracovníky v oboru hmotnostní spektrometrie, připravili výtah pro čtenáře Bulletinu Ing. I. Šlár a Dr. M. Ryska, CSc.

Hlavními faktory, které určují směry dalšího vývoje hmotnostní spektrometrie jsou:

- 1/ vícerozměrné /multidimensionální/ experimenty
- 2/ ionizační postupy
- 3/ přímá analýza směsí
- 4/ pokroky v přístrojové technice.

Multidimensionální experimenty

Trend směrem k multidimensionálním /vícerozměrným/ formám spektrometrie je patrný v mnoha oblastech chemické analýzy. V některých případech jsou vícerozměrné experimenty alternativní k experimentům vysokého rozlišení. Je výhodnější sledovat rozsáhlejší soubor dat než vysoce přesná měření jednoho druhu. Pokroky v oblasti získávání a zpracování dat vytvořily předpoklady pro takové experimenty a umožnily též optimalizovat vztah mezi citlivostí a specifikou sledováním pouze těch údajů, které obsahují většinu informací. Resonančně indukovaná multifotonová ionisace je velmi účinná metoda ionisace těch plynných molekul, jejichž ionizační výtěžky jsou silně závislé na vlnové délce. Vzorky je možné charakterizovat rozdělením intenzit ve dvourozměrné matici /hmotnost, vlnová délka/. Spolu s touto možností činí orthogonální povaha hmotnostní a fotoionizační informace tuto metodu potenciálně velmi slibnou jak pro čisté látky, tak i pro směsi. První příklady použití u sloučenin s několika aromatickými jádry naznačují, že reálné možnosti této metody nezůstávají pozadu za potencionálními.

Při podobném dvourozměrném experimentu byla sledována fotodisociace hmotnostně odděleného iontu jako funkce energie fotonů. Ion je charakterizován svou křivkou zlomu, t.j. závislostí hmotnostního spektra na vnitřní energii. V tomto případě je uváděna isomerní specifita lepší než specifita docílená jednoduššími experimenty. Současně se začínají uplatňovat i další, rychle aproximativní metody sledování závislosti hmotnostního spektra na vnitřní energii. U těchto metod jsou fragmentační mapy získávány jako funkce úhlu odchýlení při kolisně indukovaném rozpadu při energiích řádově několika elektronvoltů /hmotnostní spektrometrie s úhlovým rozlišením/, nebo jako funkce kolisní energie v oblasti energií řádově elektronvoltů /hmotnostní spektrometrie s energetickým rozlišením/. Křivky zlomu, získané na základě monomolekulární kinetiky nebo naměřené sice přesnými, ale zdlouhavými koincidenčními fotoion-

fotoelektronovými měřeními, souhlasí s těmito novými a rychlejšími metodami. Křivky zlomu získané pomocí hmotnostní spektrometrie s energetickým rozlišením byly použity k optimalizaci experimentálních podmínek např. při stanovení obsahu desacetylmetipranolu v moči. Experimenty tandemového uspořádání MS/MS, při kterých jeden analyzátor propouští ion-reaktant a druhý výsledný ion jako ion-reakční produkt, jsou zvláštní formou dvourozměrné spektrometrie. Analyzované druhy jsou přísně vázány vzájemnými vztahy reaktant-produkt /na rozdíl od výše uvedených fotoionizačních experimentů nebo kombinovaných chromatograficko-spektrometrických metod/. Výsledkem je několik typů různých informativních zobrazení; je-li jeden analyzátor určen jako produktový, pak skanováním analyzátoru, který vybírá reaktant, jsou zaznamenány všechny druhy, které poskytovaly vybraný produkt. Takové mateřské skany poskytují informace o všech konstituentech vzorku, které vytvářejí zvolený produkt, t.j. všechny látky určitého chemického typu. Zobrazení, u nichž je zvolen reagent a jsou zaznamenány produkty, se nazývá dceřinnými skany, které charakterizují individuální molekulové druhy vybrané pro studování. Je možné jít i dále, vybereme-li dva hmotnostní parametry m_1 a m_2 , které vyhovují vztahu typu $m_1 = m_2 + c$, kde c je konstanta. Výraz má smysl jen u homogenního vícerozměrného experimentu, kde je možné zkoumat jevy stejného typu. Takové zobrazení je pak velmi cenné, nazývá se skanem konstantní ztráty neutrální částice /constant neutral loss scan/ a zaznamenává všechny konstituenty vzorku, které mohou reagovat se ztrátou fragmentu o hmotnosti c . Pomocí tohoto typu skanu je možné např. zkoumat produkty zkapalňování uhlí na obsah všech fenolů /které ztrácejí po protonisaci 18 hmotnostních jednotek/ a částečně hydrogenové azaaromáty /důležité při palivovém zpracování/ jsou při tomto sledování lehce rozeznatelné ve směsi několika druhů látek.

Ionizace

Tvorba iontů v plynné fázi pochází z doby, kdy intenzivní výzkum signalisoval budoucnost hmotnostní spektrometrie. Nové zavedené techniky jako bombardování rychlými atomy /FAB/ a úspěchy v dalších technikách jako desorpce lasery a elektrohydrodynamická ionisace mají rozšířit její aplikovatelnost. Zatímco pokračují pokusy o detailování procesů, které nastávají u desorpčních ionizačních metod, a o jejich optimalizaci při řešení jednotlivých problémů, je zde patrně několik hlavních směrů. Za prvé, řídící faktory novějších ionizačních metod jsou spíše povahy chemické než fyzikální. Tento poznatek byl nejprve konstatován u desorpce polem /FD/, ale platí též i pro ostatní desorpční metody. Rozdílnost ve fyzikálních procesech včetně různých způsobů ukládání energie poskytuje pozoruhodně podobná hmotnostní spektra. Naopak, změny ve složení vzorku po reakcích s jednoduchými reagenty mohou způsobit zásadní změny v povaze a četnosti iontů zaznamenaných ve spektru. Novější techniky hmotnostní spektrometrie jsou složitější než techniky tradiční, protože jsou ovlivněny nejen monomolekulární fragmentací iontů v plynné fázi, ale i iontově-molekulovými reakcemi v oblasti tlakových změn a radikálovými reakcemi s

materiálem energetizované kondenzované fáze.

Dále je překvapivé, že biomolekuly jsou natolik stálé, aby přežily razantní podmínky /jako je bombardování ionty o energii několika milionů elektronvoltů/ použité při ionisaci. Četné zastoupení molekulárních iontů je pravidlem a vztahy mezi strukturou a spektry jsou urychleně vypracovávány. Toto zobecnění není platné v plné míře pro organokovy a anorganické sloučeniny, kde často nastávají jiné reakce, např. shlukování, přenos kovu nebo výměna ligandu.

Při zkoumání biomolekul desorpční ionisací je výhodné nejprve je derivatisovat, aby mohly být přeměněny na iontové formy. Tvorba iontů v plynné fázi pak vyžaduje jednoduchý přenos fáze, což je většinou velmi snadné. Tento přístup je právě opačný oproti tradičně používanému ve hmotnostní spektrometrii, kde objektem jsou těžké neiontové deriváty. Je také mnohem jednodušší s nimi pracovat; postačí často prostá kyselá nebo basická úprava. Druhé zobecnění, týkající se složitého původu iontů a často nízkého poměru signálu k šumu, je problémem, k jehož snadno dostupnému řešení je použití MS/MS metody. Kombinace MS/MS především s metodami SIMS, FAB a laserovou desorpčí pomohly vyřešit problémy charakterisace alkaloidů, macrocyklických antibiotik a makrocyclických peptidů, včetně korekci již dříve navrhovaných struktur. Podařilo se nejen zlepšit poměr signál/šum, ale jsou zaznamenány i případy strukturně diagnostických fragmentací. Třetí zobecnění, týkající se reakci analyzovaných látek v průběhu ionisace, vedlo k použití glycerinu a dalších kapalných matic k omezení těchto interakcí. Problém je názorný v nadsazené formě ve studii týkající se podchlazených kyslíčků dusíku, kde dokonce v podmínkách pomalého tavení vznikají iontové shluky /cluster ions/ s rozdílnou stehiometrií od analyzovaných látek. Alternativní řešení, použité při zkoumání organokovových a anorganických sloučenin, je použití pevné soli jako matrice.

Úsilí při studiu ionisace pokračuje a za zmínku stojí následující příklady. Bombardujícími částicemi u desorpční ionisace mohou být kovové ionty jako Hg^+ , organické ionty nebo dokonce praeště částice velikosti 10^9-10^{15} daltonů. Jsou dostupné zdroje kovových iontů ionisací emisí polem, jsou výhodné zvláště proto, že nepřispívají k naplnění zdroje plyny a jejich intenzivní prasky je možné přesně fokusovat. Mnoho pracovníků se soustředilo na studování kapalných matic při metodě FAB včetně používání přísad solí vzácných kovů, které působí jako činidla pro tvorbu kationtů. Tento postup zvláště u polyisotopických kovů zlepšuje schopnost identifikace iontů v analyzované látce.

Desorpce plasmou /PD/, původně prováděná fragmentem štěpení ^{252}Cf se nyní často provádí paprskem získaným z jaderných urychlovačů. Účinnost desorpce plasmou je umocňována kombinovanými zdroji bombardujících částic /SIMS a FAB/, které pracují v oblasti energií kiloelektronvoltů a jsou snadno dodatečně přizpůsobitelné komerčním spektrometrům. Průletový hmotnostní analyzátor, používaný při desorpci plasmou, má výhodu v jednoduchosti, ve značném hmotnostním rozsahu a umožňuje integraci nízkých úrovní signálu při těchto experimentech. Tento typ analyzátoru má však velmi nízké rozlišení a k získání dat je zpravidla zapotřebí několika hodin času. Přesto se metoda desorpce plasmou nadále používá při zjišťování molekulových

hmotnosti těžších biologických látek, jež je možné měřit i jinými technikami. Např. byla změřena hodnota molekulové hmotnosti peptidu hadího jedu 13284±25 daltonů. Rovněž štěpné ionty vznikající při ionisaci desorpce plasmou mohou poskytovat cenné informace, jak bylo ukázáno při sekvenční studii chráněných oligonukleotidů a polypeptidických antibiotik. Proložení DNA polycyklickými aromatickými sloučeninami může být další oblastí, kde tato metoda může být značným přínosem.

Aplikace dalších metod desorpční ionisace většinou poskytuje mnohem kvalitnější hmotnostní spektra. Pro sledování trávení proteinů v reálném čase je používána metoda FAB. Enzym a protein jsou smíchány v glycerinové matrici; přerušovaná expozice svazkem atomů umožňuje sledovat tvorbu peptidů uvnitř hmotnostního spektrometru až po dobu 20 minut. Pozorování molekulárních iontů při insulínu desorpce plasmou bylo následováno krátce poté ve stejném uspořádání, ale s vyšším rozlišením bombardováním rychlými atomy. Nedávno se objevily práce s udáním spektra lidského proinsulínu s nominální molekulovou hmotností 9390. Tato metodika naznačuje slibné uplatnění hmotnostní spektrometrie v genetickém inženýrství.

Desorpce palem nabývá na důležitosti v analytice biologických molekul. Tato oblast byla dlouhodobě její silnou stránkou, třebaže byla též s úspěchem použita při analýze stopových kovových prvků, ať již při analýze anorganických, organokovových sloučenin, nebo analýze isotopické. Třebaže je tato technika považována za nereprodukovatelnou, hovoří vynikající konzistentní výsledky laboratoří, které ji využívají, v její prospěch.

Novější použití techniky hmotnostní spektrometrie desorpce palem /FDMS/ lze ilustrovat na strukturální analýze hemoglobino-vých druhů u člověka. FDMS objevuje substituci jednotlivé aminokyseliny, vytvářející často abnormalitu, kterou nelze detegovat elektroforesou nebo kapalinovou chromatografií. Při experimentu bylo použito několik mikrogramů tripeptidického hydrolyzáta čištěného hemoglobinu. Molekulární hmotnosti peptidických zbytků jsou určeny na základě protonisovaných molekulárních iontů; u peptidů s hmotností vyšší než 2100 daltonů se používá iontů s dvojnásobným nábojem /2M+2H/²⁺. Změny v aminokyselinovém složení peptidů jsou identifikovány hmotnostními posuny mezi očekávaným protonisovaným iontem a jeho modifikací. Např. hemoglobinový druh, který způsobuje anemii buněk, v němž je valin nahrazen glutamovou kyselinou v residuu je snadno zjištělný. Rovněž technika FAB byla při analýze hemoglobino-vých druhů použita. Výsledky byly přibližně srovnatelné až na následující poznatky:

1/ FAB spektra obsahovala interferující chemický šum v oblastech hmot níže m/z 500,
2/ větší intenzita iontů s dvojnásobným nábojem v FD spektru zvyšovala dosažitelný hmotnostní rozsah a poskytovala další potvrzení molekulové hmotnosti peptidů.

Za uvážení stojí i relativně krátká /okolo 20 sec/ doba stabilní emise iontů při FD ve srovnání s několikaminutovou emisí při FAB.

Přímá analýza směsí

V řadě laboratoří se věnuje mnoho úsilí a času na přípravu vzorků k měření extrakcí, odstředěním a chromatografií. Snahám o zkrácení nebo odstranění přípravy je třeba věnovat zvláštní pozornost. Například techniky MS/MS a LC/MS nabízejí určité možnosti a obě procházejí rychlým vývojem.

Hmotnostní spektrometr je obvykle spíše považován za přístroj analytický než za separátor, ale obě tyto funkce spolu úzce souvisí. Velké hmotnostní spektrometry, označované jako kalutrony se používají již 40 let pro izolaci a separaci makroskopických množství jednotlivých prvků. Při spojení dvou hmotnostních spektrometrů do tandemu je možné první použít jako separátor, druhý jako analyzátor a provádět tak přímou analýzu směsí. Dvě hlavní výhody této metody je možné ilustrovat příkladem složité směsi produktů zkapalňování uhlí. Signál dioxinu se ztrácí v chemickém šumu ostatních složek a jednostupňová hmotnostní spektrometrie zde svými analytickými možnostmi nedostačuje. Technika MS/MS odfiltruje chemický šum a poskytuje dioxinové spektrum vysoké kvality. Kromě zlepšených detekčních mezí nabízí tandemová hmotnostní spektrometrie alternativní způsoby snímání spekter, kterých je možné použít při získávání speciálních informací. Například chlorované dioxiny jsou charakteristické ztrátou COCl, takže spektrum s orientací na tuto reakci odhaluje přítomnost všech dioxinů ve směsi.

Zlepšené detekční meze, kterými technika MS/MS převyšuje jednostupňovou hmotnostní spektrometrii, jsou dále ilustrovány na příkladu nukleosidů. V jednom případě bylo z 36 pmolů získáno spektrum, kde ionty analyzované látky se ztrácí v chemickém šumu; stejný vzorek dává však při použití techniky MS/MS spektrum s vynikajícím poměrem signál/šum, které je v dobré shodě při porovnání se spektrem autentické látky.

Uvedené přednosti začínají být uplatňovány ve farmakokinetice, kde kombinace GC/MS/MS může snížit detekční meze oproti GC/MS až o řád. Isosorbid-5-mononitrát, koronární vasodilata se metabolicky mění na glucuronid, který je možné určovat v moči jednoduchou procedurou MS/MS až v množství 0,1 ng/ml. Zlepšená mez detegovatelnosti v uspořádání MS/MS je přímým důsledkem minimalizace interferencí; přitom se sleduje reakce a nikoliv pouze produkt reakce.

Hledání nových sloučenin metodou MS/MS jako protiklad k cílené analýze je novou a rychle se vyvíjející oblastí. Jedním přístupem je sledování všech iontů hlavních piků v chemickoionisačních nebo laser-desorpčních spektrech. Tento přístup je možné ilustrovat pracemi na alkaloidech. Bylo dokázáno, že pečlivou interpretací MS/MS spektra stačí pouze několik gramů rostlinného materiálu k detekci nových alkaloidů v několika rostlinných druzích.

Alternativním přístupem je použití snímání mateřských iontů k hledání předpokládaných strukturálních jednotek přítomných ve sledovaných sloučeninách.

Za zmínku stojí i citlivost, tak i rychlost analýzy při použití techniky MS/MS. Aplikace tetrahydrokannabinolu v dávkách 0,1 mg/kg je možné sledovat po dobu 8 dnů až na hranici 10⁻¹¹ g/ml pomocí kombinace GC/MS a jednoduché MS/MS, aniž by

bylo nutné příliš čistit vzorek. V MS/MS studiích na živočišných tkáních jsou uváděny citlivosti v jednotkách parts per trillion. Pomocí hmotnostní spektrometrie vysokého rozlišení a MS/MS byly při stanovení tetrachloridbenzodioxinu dosaženy absolutní meze detekovatelnosti níže než 1 pg; kombinací GC/MS/MS bylo dosaženo dobrých poměrů signálu k šumu u vzorků obsahujících 250 fg látky /méně než 20 parts per trillion/ analyzovaných v mobilní laboratoři v množství 30 vzorků za den. S ohledem na množství analyzovaných vzorků, tedy produktivitu, stojí za zmínku stanovení trichlorfenolu v séru v koncentracích okolo 1 ppb rychlostí 90 vzorků za hodinu, podobně jako při určování kontaminace potravin vomitoxinem v pšenici v množství 25 pg rychlostí 10 minut na vzorek. Pro tuto analýzu by bylo možné použít též plynovou chromatografii s elektrochemickou detekcí se srovnatelnou citlivostí, avšak s delší dobou měření a s požadavkem předchozího čištění vzorku.

Jiným přístupem k charakterizaci směsí netěkavých sloučenin je kombinace LC/MS. První praktické kombinace LC/MS byly založeny na úplném odstranění rozpouštědla a dočasném uložení rozpouštědla látky během transportu k iontovému zdroji na pohyblivém pásu nebo drátu. Ve zdroji je vzorek buď termicky desorbován a ionisován elektronovým nárazem nebo chemickou ionisací, nebo je pás bombardován energetickým paprskem k získání sekundárních iontů. Zlepšené techniky jsou založeny na přímém zavedení některých nebo všech eluátů do zdroje. Vysoké výkony vakuových systémů zdrojů pro chemickou a atmosferickou ionisaci dovolují pracovat při průtocích konsistentních s normální funkcí kolony, např. 2 ml vodné mobilní fáze za minutu. Samotné rozpouštědlo slouží u těchto uspořádání jako reakční plyn. Alternativní termosprayová ionisace naopak nezahrnuje žádnou externí ionizační techniku. Aerosol vznikající ve spojovacím členu se odpařuje a separace iontů přítomných v nominálně neutrálním roztoku umožňuje zachytit hmotnostní spektra negativních i pozitivních iontů. Účinnost zařízení, které se stále zdokonaluje je možné ilustrovat mezi detekovatelnosti 10 pg /selektivní iontová detekce/ nebo 1 ng /plné spektrum / u beta-hydroxyethyltheophyllinu sledování protonisované molekuly nederivatisovaného decapeptidu. Srovnatelné údaje poskytuje metoda využívající přímé zavádění kapaliny a chemickou ionisací: např. z 50 ng vitamínu B₁₂ lze získat vysoce kvalitní spektrum negativních iontů.

Dokonce i v oblasti elementární analýzy se objevují silné tendence k minimalisování separací. Hmotnostní spektrometrie rezonanční ionisací /RIMS/, znamenající jeden z nejvýznamnějších pokroků v anorganické hmotnostní spektrometrii v posledním desetiletí, využívá multifotonové techniky k selektivní ionisaci jednotlivých prvků. V jedné z aplikací této techniky je neodym, vedlejší produkt paliva pokusných reaktorů analyzován v přítomnosti samaria. Chemická separace těchto prvků je obtížná, interference několika isotopů o stejné hmotnosti znemožňuje získat přesné isotopické poměry neodymu pomocí termionisace.

Pokroky v přístrojové technice

Vývoj přístrojového vybavení nenastává pouze jako odezva na vznikající požadavky, ale nová zlepšení se někdy objevují dříve než problém nastane. V posledních 12 měsících byly zavedeny nové komerční přístroje:

- 1/ iontová past, jako důmyslný a relativně levný trojrozměrný kvadrupol, který tvoří základ pro GC/MS kombinaci,
- 2/ induktivně spřažený /ICP/ hmotnostní spektrometr, který má oproti předchozím hmotnostně spektrometrickým metodám /jiskrový zdroj/ pro analýzy stopových prvků řadu předností,
- 3/ hmotnostní spektrometry s Fourierovou transformací, které mají vysoké rozlišení, velký hmotnostní rozsah, MS/MS schopnosti a bezkonkurenční možnosti v chemii iontově-molekulových reakcí,
- 4/ hybridní hmotnostní spektrometry, ve kterých jsou kvadrupolové sekce následně přiřazeny k sektorovému přístroji, aby poskytovaly jak přesná stanovení hmotnosti, tak i standardní vybavení v jednom universálním přístroji.

Plán odborných akcí Fyzikální vědecké sekce Jednoty čs. matematiků a fyziků na rok 1986.

Na základě dohody o spolupráci čs. spektroskopické společnosti a Fyzikální vědeckou sekci Jednoty čs. matematiků a fyziků došlo k výměně plánu vědeckých setkání na rok 1986. Vedení obou společností se domnívá, že v budoucnu bude možné koordinovat některé akce nebo je společně pořádat, neboť existují styčné problematiky, kde je spolupráce žádoucí. Uveřejňujeme proto plán odborných akcí FVS JČSMF, aby naši členové měli možnost v případě zájmu včas se přihlásit u příslušného organizátora.

A - akce bez mezinárodní účasti u nichž je FVS hlavním pořadatelem

1. 3. - 7. 2. v Čechách
3. setkání fyziků pracujících v oboru teorie kondenzovaných systémů
pořadatel OS teorie kondenzovaných systémů
V. Janiš, Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8
počet účastníků 40, vložné
spolupořadatel FzÚ ČSAV
2. 1. - 4. 4. Alšovice
Tenkovrstvé struktury M-I-M a ostrůvkové struktury
pořadatel OS tenké vrstvy
R. Hrach, katedra EVF, Matematicko-fyzikální fakulta UK, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8
počet účastníků 30, pro zvané, bez vložného
spolupořadatel MFF UK
3. září - 3 dny Brno
Seminář, pedagogicko-fyzikální dialogy
pořadatel OS pedagogická fyzika
M. Černohorský, Přírodovědecká fakulta UJEP, Kotlářská 2, 611 37 Brno
počet účastníků 50, pro zvané
spolupořadatel katedry fyziky UJEP Brno
4. listopad - říjen Mariánské Lázně
6. čs. konference o tenkých vrstvách
pořadatel OS tenké vrstvy
M. Šimečková, Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8
počet účastníků 100-150, vložné
spolupořadatel MFF UK, Tesla VÚST
bude vydán sborník

5. 2.- 6. 6. Cíkháj
Mikropočítače ve fyzikálním výzkumu a výuce
pořadatel OS počítačová fyzika
J. Nadrchal, Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8
počet účastníků 50, pro přihlášené, vložné
spolupořadatel FzÚ ČSAV a Přírodovědecká fakulta UJEP Brno
- B - akce u nichž je FVS spolupořadatelem
1. 18. - 20. 3. Liblice
13. mezinárodní MECO seminář o fázových přechodech
Fyzikální ústav ČSAV, V. Dvořák
 2. duben - 3 dny Praha
Konference o vyučování astronomie
Hvězdárna a planetárium Praha, O. Hlada
 3. duben - 1 den GPÚ - Praha
Důsledky vztahů Slunce-Země pro změny atmosféry, klimatu a životního prostředí
Geofyzikální ústav ČSAV, M. Burda
 4. 23. - 27. 6. Bechyně
Kurz pro čs. aspiranty subnukleární fyziky
Nukleární centrum MFF UK, J. Formánek
 5. 15. - 19. 9. Liblice
Mezinárodní konference o fundamentálních problémech subnukleární a matematické fyziky
Fyzikální ústav ČSAV, J. Niederle
 6. 29.9. - 11.10. Kupařovice
Letní škola - Magnetism in Solids: Structures, Interaction, Ordering
Fyzikální ústav ČSAV, S. Krupička
 7. podzim - týden Čechy
Hadron structure 1986
Fyzikální ústav ČSAV a MFF UK Praha
 8. podzim Smolenice
Letní škola o slabé supravodivosti
Elektrotechnický ústav SAV, Bratislava
 9. duben-květen, 3 dny Loučná nad Desnou
Fyzikální vlastnosti hornin
Geofyzika n.p. Brno, F. Hrouda

Československá spektroskopická společnost při ČSAV
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1
za ČSSS zodpovídá Dr.M.Fara, CSc
Redakce P.Vampolová. Redakční uzávěrka srpen 1985
Pouze pro vnitřní potřebu.