

Československá spektroskopická společnost

# Bulletin



53  
1987

Bulletin  
Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 53

září 1987

Z obsahu 53. čísla Bulletinu :

	str.
Zprávy ze Společnosti	2
Sekce optické atomové spektroskopie: Kurs AAS	5
Sekce molekulové spektroskopie :	
OS vibrační spektroskopie	6
- IČ spektroskopie s Fourierovou transformací	7
- Měření IČ spekter pomocí spektrometru PU 9512 s data stanicí IBM-PC-XT	7
- Kurs měření vibračních spekter	7
OS magnetické rezonanční spektroskopie	8
- 4. NMR seminář "Nové pulsní NMR techniky"	20
- XIV. EPR seminář	20
OS spektroskopie pevného stavu	21
- přednášky Dr. M. Giehlera	23
- 12. ICALS	23
Sekce speciálních spektroskopických metod :	
OS instrumentálních radioanalytických metod	24
- 7. konference MTAA	33
- Mezinárodní výzkumný program MAAE	34
- zpráva o 11. radiochemické konferenci	35
- Konference IAA 87	35
OS rentgenové spektrometrie	37
- přednáška Dr. Dümecka	37
OS elektronové a iontové spektroskopie	37
- přednáška Prof. Wandelta	38
- zpráva o IV. sympoziu o fyzice povrchů	38
OS hmotnostní spektrometrie	39
- přednášky E. R. Schmida a M. Przybylského	39
OS lokální elektronové mikroanalýzy	44
- seminář "Automatizovaná simultánní ED/VD mikroanalýza"	44
Přístrojová komise	45
Komise pro standardy a referenční materiály	46
Referáty : G. Dümecke und K. Höppner "Über Möglich- keiten und Grenzen der Röntgenfluoreszenz- analyse von Glas"	47
Intermace	56
Inzerce	56

## ZPRÁVY ZE SPOLEČNOSTI

Činnost předsednictva hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti se v roce 1987 vedle běžné agendy zaměřila především na přípravu 8.čs.spektroskopické konference v Českých Budějovicích v červnu 1988. Byl sestaven organizační výbor (předseda Dr.M.Fara, CSc) a programový výbor (předseda Dr.V. Sychra, CSc), kterým byly určeny hlavní zásady pro organizaci konference. Hlavní důraz byl přitom položen na integritu jednotlivých sekcí, aby program i organizační uspořádání konference poskytl v rámci sekcí dostatečně obsažnou informační základnu. Předsednictvo konstatovalo, že provedená integrace odborných skupin v rámci atomové sekce se příznivě odráží při přípravě 5.čs.konference atomové spektrometrie (říjen 1987).

Předsednictvo hlavního výboru rozhodlo, aby již dříve udělená plaketa Jana Marci byla prof.Herzbergovi předána konzulární cestou. K předání došlo prostřednictvím našeho zastupitelství v Kanadě v září 1987. Dále uvádíme faksimile dopisu prof.Herzberga naší Společnosti.



National Research Council  
Canada

Herzberg Institute  
of Astrophysics

Ottawa, Canada  
K1A 0R6

Conseil national de recherches  
Canada

Institut Herzberg  
d'astrophysique

17 September, 1987

Dr. Jan Mráz

Chairman

Československá spektroskopická

společnost

při ČSAV

Sekretariát

160 00 PRAHA 6, Kozlovská 1

CZECHOSLOVAKIA

Dear Dr. Mráz,

Yesterday the Ambassador of the Czechoslovak Socialist Republic presented to me at a very nice reception, the Jan Marcus Marci Memorial Medal that your Society was kind enough to award to me. I was most pleasantly surprised and honoured when I received word of this award and I am very happy that it adds greatly to the many pleasant associations I have had with Czechoslovakian scientists and especially spectroscopists. I shall treasure this medal for the rest of my days since it will remind me of the kind feelings of Czechoslovak spectroscopists to me which are most sincerely reciprocated.

Again, many thanks for your kindness and best wishes,

Sincerely yours,

G. Herzberg

GH/djg

Telex 053-3715  
Télex 053-3715

Canada

## S o u t ě ž

o nejlépejší aplikaci spektroskopických metod při snižování energetické a materiálové náročnosti, pracnosti a výrobních nákladů v podnicích a na závodech

Československá spektroskopická společnost při ČSAV ve snaze podpořit průběh procesu intenzifikace v národním hospodářství ve smyslu závěrů XVII.sjezdu KSČ urychleným zaváděním moderních analytických spektroskopických metod do výrobní praxe

vyhlašuje soutěž

pro všechny pracovníky z oboru, kterým se podařilo v posledních letech zavést a úspěšně v praxi provozovat některou ze spektroskopických metod, jejímž výsledkem je snížení energetické či materiálové náročnosti, pracnosti nebo výrobních nákladů v podnicích a na závodech.

Do soutěže lze přihlásit práce ve formě výrobní, vývojové, výzkumné zprávy, patentové přihlášky nebo jiné publikace spolu s potvrzením příslušného podniku, který metody využívá. Zvlášť uveďte vyhodnocení celospolečenského přínosu pokud možno co nejkonkrétněji např. v dosažení úspor za 1 rok.

Soutěž bude každoročně uzavírána k 31.říjnu.

Každá práce projde recenzním řízením a předsednictvo hlavního výboru Společnosti určí podle oponentských posudků konečné pořadí a stupeň ocenění

I. cena	2 000 Kčs
II. cena	1 000 Kčs
III. cena	500 Kčs

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

Práce do soutěže posílejte na adresu :

RNDr. Jan M r á z  
Čs.spektroskopická společnost  
Kozlovská 1  
160 00 Praha 6

## SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

uspořádala ve spolupráci s VŠCHT Praha ve dnech 9.-11.6.1987 Kurs AAS, který byl nově koncipován, aby uspokojil širokou základnu uživatelů přístrojů AAS v ČSSR. Cílem kursu bylo nejen uvést do problematiky začátečníky v oboru, ale také rozšířit znalosti již pokročilých pracovníků. Proto byly do rámce kursu zařazeny i přednášky o ICP-spektrometrii, metodách MIP, DCP a FANES. Značný důraz byl kladen na cílevědomé vypracování samostatného metodického postupu pro jednotlivé obory aplikace AAS v technické a výzkumné praxi. Součástí kursu byly i konzultace speciální problematiky podle individuálního zájmu účastníků nebo podle instrumentálního vybavení.

Kurs AAS, který byl uživatelskou veřejností očekáván již několik let, byl přijat s velkým zájmem a splnil své poslání. Kolektiv přednášejících se při sestavování sylabu přednášek řídil zásadou, aby kurs byl nejen informačním zdrojem pro mladší a začínající pracovníky, ale také vodítkem pro zodpovědný přístup v analytické práci. Tím bylo splněno i usnesení akčního programu ČSSS pro zlepšení situace v informovanosti a zaškolování mladých pracovníků.

Pro účastníky kursu budou dodatečně vydána skripta, na nichž se autorsky podíleli všichni přednášející na kursu (prof.E.Plško, DrSc, Ing.D.Kolihová, CSc, Dr.V.Sychra, CSc, Dr.J.Musil, Dr.J.Dědina, CSc, Dr.M.Fara, CSc, Dr.J.Korečková, CSc).



## SEKCE MOLEKULOVÉ

### SPEKTROSKOPIE

#### OS vibrační spektroskopie

uspořádala 4.2.1987 schůzi na téma IČ spektroskopie s Fourierovou transformací, jíž se zúčastnili 54 odborníci. Po přednáškách Dr.Petzelta a Dr.Straucha, z nichž dále přinášíme resumé, proběhla po skupinách demonstrace FTIR spektrometru PE 1700, kterou výkladem zajistil Dr.Pecka. Při demonstraci přístroje bylo předvedeno měření polymerů za ztížených podmínek a měření spektra plynů. Schůzi připravil a řídil vedoucí OS Dr.B.Strauch, CSc

Jan Petzelt, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Základní principy FTIR spektroskopie

V přednášce byl zmíněn princip fourierovské spektrometrie analýzou činnosti Michelsonova interferometru. Byly diskutovány přednosti FTIR před konvenční disperzní spektrometrií (výhoda simultánnosti detekce, světelnosti a řada dalších). Nevýhodou zůstává dnes pouze jednopaprskové uspořádání, které poněkud snižuje fotometrickou přesnost spekter, a složitější stanovení a eliminace chyb, způsobených matematickým vyhodnocením interferogramu. Tyto chyby a jejich eliminace jsou podrobněji diskutovány analýzou přístrojové funkce (konečné rozlišení, apodizace, překlápění spekter, fázová chyba, apertura zdroje, vztah šumu v interferogramu k šumu ve spektru, drift, dynamický rozsah interferogramu, vzorkovací chyba v interferogramu). Možnosti FTIR spektroskopie jsou ilustrovány na příkladu univerzálního spektrometru pro vědecké účely Bruker IFS 113v.

Bohuslav Strauch, katedra anorg.chemie PŘFUK, Praha : Poznámky k aplikacím FTIR spektroskopie

Přednáška uvedla některé komerční typy FTIR spektrometrů a byla provedena jejich kategorizace do tří skupin podle parametrů a funkční způsobilosti : rutinní, rutinní s větší náročností na rozlišení a vlnočtový rozsah, které mohou sloužit i k vědeckým účelům, a spektrometry vědecké. Těmto skupinám odpovídají pořizovací ceny. Kromě toho byla uvedena zmínka o spek-

trometrech, nasazených do technologických procesů. Pro různé měřicí techniky byla uvedena příslušenství. Aplikace FTIR spektrometrie byla demonstrována na problematikách s uvedením příkladů ve vzdálené a střední IČ oblasti, na silně absorbujících nebo rozptylujících vzorcích, u mikrovzorků a stopových množství, kvantitativní analýze, časově rozlišené spektroskopie (TRS). Uvedeny metody a principy spojení plynové chromatografie (i kapalinové) a FTIR spektroskopie, možnosti reflexní spektroskopie v MIR a emisní infračervená spektroskopie.

Dále uspořádala OS vibrační spektroskopie dne 17.6.1987 na přírodovědecké fakultě UK v Praze seminář na téma "Měření IČ spekter pomocí IČ spektrometru PU 9512 s data-stanicí IBM-PC-XT". Hlavním řečníkem byl p. Cavin Wall z aplikačních laboratoří fy Pye-Unicam, Cambridge, který se v průběhu semináře zaměřil na tři tématické okruhy :

- 1) poslední typy IČ spektrometrů fy Pye-Unicam s podrobným popisem funkce a výhod inovací
- 2) komplex spektrometr a data stanice - popis programového vybavení a jeho možnosti
- 3) vyhledávací program - identifikace neznámého spektra.

Každému tématu bylo věnováno přibližně 60 minut. Přednášky byly doprovázeny rozsáhlým souborem ilustračních diapositivů. Během přestávek probíhala demonstrace zařízení, které pro tento účel ochotně zapůjčil Ústav anorganické chemie ČSAV. Seminář odborně připravili a řídili Dr.B.Strauch, CSc a Ing.F.Hanousek, CSc.

Významnou akcí OS vibrační spektroskopie byl Kurs měření vibračních spekter, uspořádaný ve spolupráci s PŘFUK a MFF UK ve dnech 8. - 12.6.1987 na přírodovědecké fakultě v Praze. Pro 19 frekventantů kursu byl připraven program přednášek a praktických cvičení, které připravili Dr.Hilgard, Ing.Volka, Dr.Pecka, Dr.Kubelková, Dr.Strauch, Dr.Šilha, Dr.Šára, Dr.Horák, Ing.Hanousek, Dr.Štěpánek a Dr.Mejzeš. Přednášky byly koncipovány s praktickým zaměřením v rozsahu :

IČ spektrometr, princip, stupnice a jejich kalibrace, zdroje chyb - spektrometr PE 684 a data stanice PE 3600 - spektrometr SPECORD M 80 - techniky měření IČ spekter, příprava vzorků - spektrometr a počítač - reflexní metody - FTIR spektroskopie - nepravé pásy, prezentace spekter - Ramanova spektra a vztah k IČ spektrům - literatura molekulové spektroskopie, dokumentace - spektrální informace a její zpracování, postavení vibrační spektroskopie a vztah k ostatním analytickým metodám, laserová spektroskopie.

Praktikum probíhalo ve čtyřech pracovních skupinách a v pěti demonstračních blocích :

- příprava vzorků, měření IČ spekter kapalin a plynů, kvantitativní analýza, digitální zpracování spekter (spektrometr PE 684 + data stanice PE 3600)
- infračervená spektra tuhých látek, odrazová spektroskopie, data banka v programu Search (přístroj PU 9512 + data stanice IBM PC-XT)

- měření na přístroji Zeiss SPECORD M 80
- IČ spektra měřená FTIR spektrometrem PE 1710
- laserová Ramanova spektroskopie - měření na fyzikální aparatuře s monochromátorem JOBIN YVON.

Program a průběh kursu byl jeho účastníky hodnocen velmi příznivě. Organizátoři kursu konstatovali, že vysokou úroveň kursu se daří zajistit nejen díky aktivitě řady členů odborné skupiny, ale i podpoře firem.

#### OS magnetické rezonanční spektroskopie

uspořádala ve spolupráci s pobočkou ČSVTS o.p. Lachema Brno 4.seminář NMR spojený s Letní školou na téma "Nové pulsní NMR techniky" ve dnech 15. - 19.6.1987 ve Valticích. Spojení semináře a LŠ se ukázalo jako velmi výhodné. Po dopoledních přednáškách LŠ následoval odpolední seminární program, složený z krátkých sdělení. Prakticky všichni účastníci akce (celkem 43) byli pracovníci velmi zkušení v oboru NMR, čemuž odpovídalo tématické zaměření i náročnost přednášek LŠ.

Dne 18.6.1987 se uskutečnila členská schůze odborné skupiny, na níž byl prodiskutován plán práce a odborných akcí na příští léta. V roce 1988 se členové OS zúčastní 8.čs.spektroskopické konference v Českých Budějovicích, hlavní téma v oblasti NMR bude "Chemometrie v NMR spektroskopii". V roce 1989 se OS zapojí jako spolupřadatel konference Colouge Ampere, organizovanou Ústavem makromolekulární chemie ČSAV. Pro rok 1990 se počítá s mezinárodním NMR symposiem, jež by spolupřadala VŠCHT Praha a CHTF SVŠT Bratislava.

Předsedou organizačního výboru semináře a LŠ byl vedoucí odborné skupiny Dr.M.Holík, CSc. Uvádíme resumé přednesených referátů :

Tibor Liptaj , Katedra fyzikální chemie CHTF SVŠT, Bratislava : Matematické metody spracovania viacimpulzných NMR experimentov

Matematické metody používané pri opise viacimpulzných NMR experimentov patria do oblasti teórie lineárnych vektorových priestorov. Opis jednoduchého spinového systému možno urobiť pomocou stavového vektora, ktorý patrí do n-rozmerného Hilbertového priestoru. Transformácie vektorov v Hilbertovom priestore vykonávajú lineárne operátory. Samotné operátory vytvárajú operátorový, Liouvillov priestor. Medzi operátormi je definovaná operátorová algebra. Opis súboru spinových systémov je nutné urobiť pomocou operátora hustoty. Operátorovú algebru možno linearizovať zavedením superoperátorov. V prednáške boli popísané základné vlastnosti stavových vektorov, operátorov a superoperátorov, Hilbertovho a Liouvillovho priestoru a operátorovej algebry.

Dušan Uhrín , Chemický ústav CCHV SAV, Bratislava, Tibor Liptaj , katedra fyzikálnej chémie CHTF SVŠT, Bratislava: Selektívne metódy 1D NMR spektroskopie

Jednorozmerné metódy NMR spektroskopie so selektívnou excitáciou protónov predstavujú efektívnu alternatívu časovo náročných dvojrozmerných metód. Je výhodné sledovať vývoj spinového systému v týchto experimentoch pomocou vývoja matice hustoty v báze produktových spinových operátorov.

V prvej časti sú prezentované metódy 1D-COSY, 1D-NOESY, 1D-Relayed COSY, 1D-Relayed NOESY a v niektorých prípadoch ich alternatívy s využitím viacquantových filtrov resp. z-filtra.

Druhá časť analyzuje nami vyvinuté jednorozmerné metódy merania interakčných konštánt vodík-merané jadro ďalekého dosahu. Tieto metódy využívajú selektívny prenos polarizácie a v niektorých prípadoch i selektívny dekapling protónov na získanie maximálnej informácie o pôvode a veľkosti interakčných konštánt v minimálnom počte experimentov. Analýza antifázových multipletov je uľahčená následnou editáciou spektier.

Zenon Starčuk , Ústav prístrojové techniky ČSAV, Brno, Radovan Fiala , Ústav analytické chemie ČSAV, Brno a Zenon Starčuk ml., Ústav prístrojové techniky ČSAV, Brno : Pulsní sekvence pro potlačení signálu rozpouštědla I

Měření spekter látek v roztocích, kde rozpouštědlo rovněž poskytuje signál v NMR spektru, naráží na problémy s dynamickým rozsahem a překrýváním žádoucího signálu signálem rozpouštědla. Nejčastěji se tyto problémy řeší vysycením signálu rozpouštědla před vlastní měřicí pulsní sekvencí, relaxací rozpouštědla nebo použitím frekvenčně selektivních pulsů a pulsních sekvencí.

Nejjednodušší frekvenčně selektivní pulsní sekvencí je sekvence 1- $\bar{I}$ . Její výhodou je jednoduchost a to, že výsledné spektrum není fázově zkresleno. Nevýhodou je, že průběh excitačního spektra, který je dán funkcí sinus není vhodný; zejména vadí příliš ostrý průběh nulou.

V.Sklenář a A.Bax (J.Magn.Reson. - v tisku) použili kombinaci sekvencí 1- $\bar{I}$  v úpravě, která poskytuje závislost vybuzení spektra na ofsetu

$$M_{xy} = \sin^3(\omega \tau)$$

Tento průběh je mnohem výhodnější vzhledem k ploššímu průběhu nulou i vzhledem k celkovému potlačení signálu v rezonanci (běžně více než 1000 krát). Nevýhodou je, že sekvence může způsobit nežádoucí přenos polarizace. Tuto nevýhodu lze obejít, když žádoucí signál bude "uložen" v z-složce vektoru magnetizace. V příspěvku jsou diskutovány sekvence vhodné pro dosažení analogického průběhu excitace s využitím z-složky vektoru magnetizace.

Zenon Starčuk, Zenon Starčuk ml., Ladislav Půček, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno, Radovan Fiala, Ústav analytické chemie ČSAV, Brno : Pulsní sekvence pro potlačování signálu rozpouštědla II

I přesto, že byla v posledních několika letech získána řada účinných pulsních sekvencí [1, 2, 3, 4] pro potlačování intenzivních signálů rozpouštědel, je tato problematika stále aktuální. Úsilí se především soustřeďuje na vytvoření pulsní sekvence, jejíž aplikací získáme homogenní excitaci mimo frekvenci potlačovaného signálu.

V příspěvku byly popsány dvě nové pulsní sekvence pro potlačení signálů rozpouštědel tvaru :  $t_1 - \tau_1 - t_2 - \tau_2 - \bar{t}_2 - \bar{\tau}_1 - \bar{t}_1$ , kde  $t_1$  a  $t_2$  ( $\bar{t}_1$  a  $\bar{t}_2$ ) určují dobu rotace vektoru magnetizace kolem kladného (záporného) směru osy X rotující soustavy souřadnic. Bylo provedeno srovnání účinnosti těchto sekvencí s nově navrženými sekvencemi v zahraničí [5, 6]. Dále byl diskutován vliv experimentálních faktorů ovlivňujících efektivitu potlačení signálu. Obsahem příspěvku byl rovněž rozbor účinnosti potlačení signálů v případě kombinace nově získaných selektivních pulsních sekvencí s klasickými metodami eliminace signálů rozpouštědel (sycení, nulová metoda, diferenční metoda) s použitím selektivních rf. pulsů s amplitudovou modulací [7].

- [1] V.Sklenář, Z.Starčuk, J.Magn.Reson., 50, 495 (1982)
- [2] P.Plateau, M.Guerón, J.Am.Chem.Soc., 104, 7310 (1982)
- [3] P.J.Hore, J.Magn.Reson., 55, 283 (1983)
- [4] Z.Starčuk, V.Sklenář, J.Magn.Reson., 66, 391 (1986)
- [5] Ch.Wang, A.Pardi, J.Magn.Reson., 71, 154 (1987)
- [6] M.H.Levitt, M.F.Roberts, J.Magn.Reson., 71, 576 (1987)
- [7] Z.Starčuk, L.Půček, Z.Starčuk ml., odesláno do tisku

Kamil Nejezchleb, Tesla Brno, k.p., Brno : Metody pro kalibraci 90° pulzu dekapleru.

V poslední době se značně rozšířilo používání metod využívajících pulzního režimu v dekaplovací trase (INEPT, DEPT, SEMUT) s přesně stanovenou délkou pulzů. Tento požadavek vedl k vytvoření řady metod umožňujících kalibraci rf. pole dekapleru.

Sdělení se zabývá srovnáním těchto metod a jejich úpravou na optimální tvar (maximální S/N pro daný počet akumulací, zkrácení délky experimentu, snadné vyhodnocení atd.). Na spektrometru BS 587A byly experimentálně ověřeny čtyři typy pulzních sekvencí. Všechny metody po vyhodnocení dávaly stejnou hodnotu

délky 90° pulzu dekapleru. Z hlediska jednoduchosti vyhodnocení a dalších parametrů vyšla jako nejvhodnější sekvence :

$$\text{sat}(S) - \theta_x(I) - 1/2 J - m\theta_y(I), 90_x^0(S) - t - \text{AQT}(\text{BBdec.}).$$

Interval  $t$  se zde volil v závislosti na  $I_n S$  skupině, stejně jako u sekvence INEPT. Závislost amplitudy na měřeném úhlu  $\theta$  odpovídala vypočtené teoretické závislosti, která má pro všechny  $I_n S$  skupiny tvar :  $I = I_0 \sin\theta \sin(m\theta)$

Měření bylo provedeno pro  $m=2$  a všechny typy  $I_n S$  skupin.

Josef Haláček, Miroslav Holík, VÚČCH Lachema, Brno : Metody pro vyhodnocování poměru ploch NMR signálů

Příspěvek rozebírá možnost využití numerické integrace pro vyhodnocení poměru ploch dvou NMR signálů, které se překrývají. Předpokládá se, že signály mají Lorentzovský tvar a jejich šířka je stejná. Jsou rozebrány různé možnosti volby integračních mezí a teoreticky odvozeny vztahy pro výpočet poměru ploch. Na základě rozboru chyby pro různé metody je stanovena optimální volba integračních mezí. Při rozboru chyby se uvažuje vliv polohy čar, odhad šířky při korekci, nedodržení předpokladu o stejné šířce čar a vliv amplitudového a frekvenčního kvantování signálu. Pro optimální volbu integračních mezí je proveden rozbor přesnosti navržené metody.

Miroslav Holík, VÚČCH Lachema, Brno : Výpočet relativních LIS faktorovou analýzou

Chemické posuny indukované přidávkou posuvového činidla (LSR) se využívají ke studiu struktur a konformace molekul měřených substrátů. Metody regresní analýzy ani iterativní simulace komplexačních rovnováh nedávají dostatečně přesné výsledky limitních indukovaných posunů (LIS), protože nejsou schopny očistit experimentální hodnoty od nahodilých chyb měření.

Faktorová analýza matice dat (jednotlivé signály, koncentrace LSR) poskytne výsledky ve formě jednoho vlastního vektoru, který je funkcí koncentrační závislosti a jednoho faktoru, který představuje relativní limitní posuny, oprostěné od značné části experimentální chyby, bez ohledu na tvar funkční závislosti, druh a počet komplexačních rovnováh nebo velikost matice dat. Transformace faktoru není nutno provádět, protože pro výpočet struktury molekul se stejně používají relativní hodnoty. Pro srovnání vypočítaných faktorů s hodnotami získanými jinými způsoby je možno oba soubory srovnávaných dat převést autokorelací na stejný rozptyl nebo vyjádřit procentuelně vzhledem k jedné zvolené hodnotě.

M. Macháček, K. Waisser, M. Čeladník, Farmaceutická fakulta UK, Hradec Králové :

<sup>1</sup>H NMR studie thioamidové skupiny thiobenzanilidů

Byla změřena <sup>1</sup>H NMR spektra série thiobenzanilidů a pro srovnání též série benzanilidů (cca 5%ní roztoky v dimethylsulfoxidu). Výsledky studia vlivu substituce v (thio)acylové části (R = 4-CH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>, H, 4-Cl, 3-Br) a v anilidové části (R' = 4-OCH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, H, 4-Cl, 4-Br, 3,4-diCl) na chemický posun protonu funkční skupiny vyjadřují korelační rovnice (1) a (2) :

$$\delta(\text{CONH}) = 0,37 \sigma(R) + 0,44 \sigma(R') + 10,22 \quad (1)$$

$$r = 0,971 \quad s = 0,040 \quad F = 217,1 \quad n = 29$$

$$\delta(\text{CSNH}) = 0,48 \sigma(R) + 0,30 \sigma(R') + 11,66 \quad (2)$$

$$r = 0,974 \quad s = 0,035 \quad F = 251,4 \quad n = 30$$

kde  $\delta$  je chemický posun,  $\sigma$  Hammettova konstanta. Byl diskutován



větší vliv substituentů v thioacylové části než v anilidové části z hlediska struktury thioamidové skupiny thiobenzanilidů ve srovnání s amidovou skupinou benzanilidů.

B. Schneider, J. Straka a J. Spěváček, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha: NMR spektra vysokého rozlišení v pevném stavu měřená na NMR spektrometru MSL 200

Byly ukázány možnosti měření NMR spekter vysokého rozlišení v pevném stavu na NMR spektrometru MSL 200 a porovnány  $^{13}\text{C}$  NMR spektra v roztocích s  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spektry pevného stavu. Na příkladech ukázány možnosti využití  $^{13}\text{C}$  NMR spekter vysokého rozlišení pevného stavu při sledování chemické struktury, konformační struktury a stereoregulární struktury látek. Na několika příkladech byla demonstrována kvalita NMR spekter vysokého rozlišení v pevném stavu u jader  $^{15}\text{N}$ ,  $^{11}\text{B}$  a  $^1\text{H}$ .

Zdeněk Friedl, CHTF SVŠT Bratislava: NMR spektroskopie v plynné fázi

Přibližně od roku 1980 je rozpracovávána metodika měření NMR spekter v plynné fázi. Po přehledu termodynamických aspektů NMR spektroskopie (teplotní a tlaková závislost) jsou uvedeny jednotlivé příklady použití NMR spektroskopie v plynné fázi. Je diskutována termodynamická rovnováha (R)-1,2-dichlorpropanu a (R)-1,2-di(methoxy-d<sub>2</sub>)propanu a výsledky jsou porovnány s empirickými MM2 a semiempirickými MNDO výpočty. Sterické efekty jsou příčinou destabilizace dále diskutované anti-syn rovnováhy alifatických nitridů.

Využití NMR spektroskopie v plynné fázi při studiu kinetiky reakcí je demonstrováno na příkladech inverze cyklohexanového, fluorocyklohexanového a tetrahydrofuranového kruhu. Podobně byla studována keto-enol tautomerní rovnováha acetylacetonu a esterů octoové kyseliny. Nalezené rozdíly v kinetických parametrech oproti kapalně fázi jsou ve všech případech diskutovány na základě změn aktivačních objemů. Stejně výsledky byly též získány při studiu bariér vnitřní rotace N,N-dimethylformamidu, N,N-dimethylacetamidu a C-substituovaných N,N-dimethylamidů obecného vzorce X-COB(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Poslední část přednášky je věnována výsledkům studia acidobazických vlastností organických látek. Jsou uvedeny výsledky studia kyselosti alifatických a aromatických alkoholů v plynné a kapalně fázi: obdobně jsou demonstrovány výsledky studia basicity alifatických primárních a sekundárních aminů. Experimentální NMR data v plynné fázi jsou v souhlase s výsledky měření reakcí přenosu protonu pomocí iontové cyklotronové rezonanční (ICR) spektroskopie v plynné fázi. Tento souhlas v pořadí kyselosti alkoholů (basicity aminů), který je většinou v rozporu s výsledky v kapalně fázi, tak potvrzuje teoretické předpovědi na an initio úrovni, které nebylo až doposud možno experimentálně ověřit. Ukazuje se, že dominantní vliv na vlastní kyselost alkoholů a karboxylových kyselin (basicitu aminů) má velikost elektrostatického potenciálu v místě O-H (N-H) vázaného vodíkového atomu neutrální formy příslušného alkoholu nebo aminu.

Igor Goljer, Centrálné laboratórium chemickej techniky, CHTF SVŠT, Bratislava: Kvantovomechanický opis spinových systémov

V prednáške boli charakterizované jadrové spinové systémy najmä z hľadiska vzájomných interakcií a interakcií s okolím. Boli objasnené jednotlivé členy hamiltoniánu, ktorým možno opísať interakcie spinov navzájom, s okolím a so statickým magnetickým poľom, ako aj s rádiofrekvenčným žiarením. V ďalšej časti prednášky bol pomocou aparátu produktových spinových operátorov opísaný vývoj spinových systémov pri rozličných elementoch impulzných sekvencií.

Petr Trška, VŠCHT Praha: Nové metody 2D NMR spektroskopie

Byly diskutovány tři typy experimentů:

- 1) Hartmann-Hahnova cross-polarisace v kapalně fázi, využívaná pro úplnou korelaci integrujícího spinového systému v experimentech typu TOSCY (HOHAHA);
- 2) aplikace vícekvantových filtrů v 2D NMR;
- 3) problematika "inverzní 2D NMR", umožňující značné zvýšení citlivosti metody, zejména při měření charakteristik jader s nízkou hodnotou gama.

Zenon Starčuk, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Moderní techniky širokopásmového heteronukleárního dekaplinku

V posledních několika letech došlo k výrazným změnám ve způsobu provádění širokopásmového heteronukleárního dekaplinku. Klasické modulační techniky využívané pro širokopásmový dekaplink v FT NMR spektroskopii po dlouhou řadu let byly nahrazeny moderními pulsními dekaplovacími technikami, využívajícími k dosažení požadovaného efektu složitých pulsních sekvencí, vytvořených z opakujících se cyklů a supercyklů, konstituovaných na bázi různých typů složených v<sub>f</sub> 180° pulsů. Základní vlastností použitých složených 180° pulsů je jejich schopnost velmi kvalitně invertovat spinovou populaci v širokém rozmezí rezonančních kmitočtů.

K prudkému rozvoji nových technik širokopásmového dekaplinku přispělo nemalou měrou vypracování nové teorie dekaplinku a z ní vyplývajících principů konstrukce dekaplovacích sekvencí s požadovanými vlastnostmi.

O velmi rychlém rozvoji této důležité oblasti NMR spektroskopie svědčí to, že první skupina nových dekaplovacích sekvencí, souhrnně nazvaných sekvencemi MLEV, byla uvedena do NMR teprve v r. 1982. Ještě dříve, než se sekvence tohoto typu mohly uplatnit v NMR praxi, byly navrženy (v r. 1983) dekaplovací sekvence podstatně účinnější, a to sekvence souhrnně nazývané sekvencemi WALTZ. Tyto sekvence tvoří v současné době základ většiny v NMR spektroskopii používaných dekaplovacích schémat.

K rozvoji moderních technik NMR dekaplinku přispěl rovněž Ústav přístrojové techniky ČSAV, a to zejména návrhem takové modifikace složených 180° v<sub>f</sub> pulsů, která umožnila konstruovat pulsní sekvence dekaplující ve větším kmitočtovém rozsahu než sekvence typu WALTZ.

V současné době se v ÚPT ČSAV studuje možnost využití v ústavu nově vyvinutých amplitudově modulovaných  $180^\circ$  vf pulsů pro konstrukci dekaplovacích sekvencí se zmenšenými nároky na vysokofrekvenční výkon.

Radovan Fiala, Ústav analytické chemie ČSAV, Brno :  
Využití vícekvantových koherencí v NMR

Vícekvantová NMR spektroskopie využívá takových koherencí mezi spinovými hladinami, při kterých je změna kvantového čísla spinového systému  $\Delta M$  různá od  $\pm 1$ . Tyto koherence není ani možné vybudit jednoduchým radiofrekvenčním pulsem aplikovaným na spinový systém v rovnováze, ani neposkytují měřitelný signál. Z těchto důvodů je možné sledovat tyto koherence pouze nepřímou. Zpravidla se využívá 2D experimentu, kdy se v přípravném intervalu vybudí vícekvantové koherence (MQC), ty se v následujícím intervalu vyvíjejí po dobu  $t_1$ , ve směšovacím intervalu jsou převedeny zpět do pozorovatelných jednokvantových koherencí, které se detekují. Spektrum pak v dimenzi  $\omega_1$  nese informaci o specifických vlastnostech MQC.

Selektivní excitace žádané MQC je obecně obtížná. Používané excitační sekvence vybudí zpravidla celou řadu MQC, z nichž pak je nutno žádanou koherenci vybrat. K výběru koherence slouží nejčastěji cyklování fází radiofrekvenčních pulsů, případně aplikace gradientu magnetického pole.

K převedení MQC do koherencí jednokvantových slouží buď jednoduchý  $\pi/2$  puls nebo se ve směšovacím intervalu opakuje v obráceném pořadí přípravný interval (s výjimkou prvního pulsu). Druhý způsob má výhodu v tom, že lze získat signály absorpčního charakteru ve fázi, avšak pro rychle relaxující látky je na závadu přílišná délka sekvence a dává se proto přednost jednoduchému  $\pi/2$  pulsu.

Při vícekvantové filtraci je hlavním cílem zjednodušení spektra výběrem signálů od jader s určitým počtem skalárně interagujících partnerů. Nezaznamenáváme zde vývoj vícekvantových koherencí, a proto je možno vícekvantovou filtraci provádět i v 1D verzi. V tomto případě se použije stejná sekvence jako pro vícekvantovou spektroskopii s tím, že  $t_1$  je nastaveno na nulu. Běžnější je však zařazení MQ filtru do 2D experimentů. Zvláště úspěšnou se jeví sekvence COSY ve spojení s dvoukvantovým filtrem. V 2D J-rozlišené spektroskopii nelze MQ filtr umístit mezi evoluční a detekční interval, protože by zrušil separaci  $\delta$  a J, a musí být proto umístěn před začátek vlastního 2D experimentu.

Dalšími možnými aplikacemi vícekvantových koherencí jsou eliminace rozšíření signálů v důsledku nehomogenity  $B_0$ , zvýšení prostorového rozlišení v solid-state imaging a studium korelovaných molekulárních pohybů na základě relaxace vícekvantových koherencí.

Zenon Starčuk, Zenon Starčuk ml., Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno, Ladislav Půček, Ústav analytické chemie ČSAV, Brno : Selektivní buzení amplitudově modulovanými rf. pulsy

Požadavek dokonalé selektivní excitace je vzhledem k širokému aplikačnímu uplatnění v různých technikách NMR spektroskopie a NMR tomografie požadavkem, jenž je v poslední době v popředí zájmu předních světových pracovišť. V důsledku nelinearity odezvy spinového systému na pulsní buzení není zajištění tohoto požadavku jednoduchou záležitostí. Velké problémy vznikají zejména při návrhu frekvenčně selektivních pulsů pro inverzi spinových populací.

Dosud publikovanými postupy [1 - 4] byly získány amplitudově modulované rf. pulsy, vyznačující se úzkou oblastí homogenní excitace a v případě pulsů pro inverzi spinových populací vznikem nežádoucích postranních pásem mimo vymezenou oblast excitace.

Obsahem příspěvku je rozbor nového postupu [5] pro vytváření analyticky definovaných amplitudově modulovaných rf. pulsů libovolných sklápěcích úhlů s vysokým stupněm selektivity v široké oblasti rezonančních kmitočtů. Využití tohoto postupu je demonstrováno na příkladě konstrukce  $180^\circ$  pulsů [6] zajišťující velmi dobrou inverzi spinových populací ve vymezené oblasti frekvencí a téměř nulovou excitací mimo tuto oblast. Součástí příspěvku jsou rovněž návrhy na uplatnění získaných selektivních pulsů v technikách NMR spektroskopie a NMR tomografie.

- [1] M.S.Silver, R.I.Joseph, D.I.Hoult, J.Magn.Reson. 59, 347 (1984)
- [2] M.A.McCoy, W.S.Warren, J.Magn.Reson. 65, 178 (1985)
- [3] J.Mao, T.H.Mareci, K.H.Scott, E.R.Andrew, J.Magn.Reson. 70, 310 (1986)
- [4] D.L.Lurie, Magn.Reson. Imaging 3, 235 (1985)
- [5] Z.Starčuk, Z.Starčuk ml., L.Půček, odesláno do tisku
- [6] Z.Starčuk, L.Půček, Z.Starčuk ml., odesláno do tisku

Zenon Starčuk, Miroslav Kasal a Zenon Starčuk ml., Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Fázová korekce v NMR spektroskopii při buzení dlouhými vf pulsy (pulsními sekvencemi)

Jednou ze základních početních operací, prováděných v NMR spektroskopii při manipulaci s daty, je fázová korekce (softwareová fázová korekce). Ve svém důsledku má fázová korekce za cíl dosáhnout toho, aby všechny čáry v měřeném spektru měly symetrický tvar (absorpční mód). Fázové distorze, se kterými se v NMR spektroskopii setkáváme, jsou nultého řádu (nezávislé na poloze čáry ve spektru), prvního řádu (lineárně závislé na kmitočtovém ofsetu) a vyšších řádů (složitější závislosti na kmitočtovém ofsetu).

Hlavní pozornost je při fázové korekci soustředěna většínou na eliminaci fázových distorzí 1. řádu. Hlavní příčinou vzniku fázových distorzí 1. řádu je to, že počátek fourierovského transformovaného signálu není totožný s bodem na časové ose, kde jsou všechny vf složky sfázovány. Poloha bodu sfázování je dána hlavně typem vf buzení a vlastnostmi použitých analogových filtrů. Při použití širokých analogových filtrů se bod sfázování

nachází většinou přibližně ve středu budicích vf pulsů. Z toho vyplývá, že při buzení dlouhými vf pulsy (pulsními sekvencemi) může být vzdálenost mezi bodem sfázování a počátkem fourierov-  
sky transformovaného signálu dosti velká. To může v některých případech způsobovat potíže při provádění softwarové fázové korekce. V předloženém sdělení je popsán způsob korekce fázové distorze posunutím počátku sběru dat do bodu sfázování vf složek. Je-li tento způsob fázové korekce 1.řádu doplněn hardwarovou korekcí nultého řádu, není většinou nutné softwarové fázové korekce použít.

Josef Halámek, VÚČH Lachema, Brno, Zenon Starčuk, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Korekce distorze NMR spekter způsobené zpožděnou detekcí NMR signálu

Zpoždění detekce NMR signálu může způsobit dvojí zkreslení výsledného spektra. Je to fázové zkreslení, dané volbou nulového okamžiku na časové ose, které lze snadno odstranit fázovou korekcí. Dále je to tvarové zkreslení, způsobené přítomností počátku signálu NMR. V příspěvku je rozebrán vznik tohoto zkreslení a jsou uvedeny metody používané pro jeho odstranění. Je popsána nová metoda, založená na doplnění scházejícího počátku signálu NMR. Metoda je prezentována na simulovaných signálech i naměřeném spektru. Předností uvedené metody je, že ji lze použít i pro odstranění zkreslení více spektrálních čar, přitom nedochází k rozšíření spektrálních čar a výsledný algoritmus může být plně automatizován.

M. Hricovíni, I. Tvaroška, E. Petráková, SVŠT CHTF, Bratislava : Selektivní 2D spektroskopie a její aplikace v konformační analýze

Presné hodnoty heteronukleárných interakčních konstant dalekého dosahu poskytují důležité informace potřebné při přiřazování kvartérních  $^{13}\text{C}$ , resp. při řešení stereochemie organických látek v roztoku. Získat tieto hodnoty umožňujú nové selektivne 2D metódy - sel. 2D J- rozlíšený experiment [1] a selektivný 2D INEPT [2].

Presným meraním vicinálnych konštánt  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  pre segment H-C-O-C prislúchajúcim rôznym dihedrálnym uhlom sa získala závislosť Karplusovho typu. Túto je možné vyjadriť v tvare [3]

$$^3J_{\text{H-C-O-C}} = 5.48 \cos^2 \phi + \cos \phi + 0.43$$

Aplikácia uvedených selektívnych metód sa diskutuje aj pri určovaní konformácie glykozidickej väzby disacharidu metyl-(1-4)- $\beta$ -D - xylobiozidu v  $\text{D}_2\text{O}$ .

- [1] Bax A., Freeman R. : JACS 104, 1099 (1982)
- [2] Jippo T., Kamo O., Nagayama K. : JMR 66, 344 (1986)
- [3] Tvaroška I., Hricovíni M., Petráková E. : Carbohydr. Res. v tlači

Antonín Lyčka, Josef Jirman, Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice-Rybitví : Dvoudimenzionální NMR spektra azobarviv

Byla měřena a interpretována  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra azobarviv. K jednoznačnému přiřazení  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  chemických posunů byla využita dvoudimenzionální NMR spektra typu H,H-COSY; H-H-COSY LR; NOESY; H,C-COSY; COLOC a 2D INADEQUATE, doplněná jednodimenzionálními technikami : diferenční NOE; selektivní INEPT, 1D INADEQUATE a SEMINA.

Josef Jirman, Antonín Lyčka, Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice-Rybitví, Milan Nobilis, Farmaceutická fakulta UK, Hradec Králové :

2D  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR Spektra 5-(2-dimethylaminoethoxy)-7-oxo-7H-benzo(c)fluofenu a jeho metabolitu

Studium metabolitů léčiv je velmi důležitým článkem biochemického a farmakologického výzkumu. Byl sledován 5-(2-dimethylaminoethoxy)-7-oxo-7H-benzo(c)fluoren, který vykazuje anti-neoplastické účinky a jeho fenolický metabolit. K identifikaci metabolitu bylo použito H,H a H,C korelované NMR spektroskopie a selektivní  $^{13}\text{C}$  INEPT. Bylo zjištěno, že metabolit odpovídá 9-hydroxy-5-(2-dimethylaminoethoxy)-7-oxo-7H-benzo(c)fluorenu.

Zenon Starčuk, Zenon Starčuk ml., Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno, Ladislav Půček, Radovan Fiala, Ústav analytické chemie ČSAV, Brno : Vymezování oblasti zájmu v měřeném objektu pro potřeby NMR tomografie a lokální NMR spektroskopie

Pro realizaci jak skutečně účinného 3-D NMR zobrazování, tak i "in vivo" spektroskopie je nutná přesná lokalizace oblasti zájmu v měřeném objektu.

V posledních několika letech byla pro prostorovou lokalizaci NMR signálu navržena řada metod pracujících na různých principech. Pro vymezování oblasti zájmu v hloubce měřeného objektu se jako optimální jeví metody založené na využití statických lineárních gradientních magnetických polí a selektivních vf pulsů. Vzhledem k tomu, že na vymezovací techniky jsou kladeny dosti protichůdné požadavky, je většinou nutné přistupovat při jejich návrhu na kompromisní řešení.

V ÚPT ČSAV byl na podkladě doposud získaných poznatků vypracován návrh prostorové lokalizace NMR signálu jak pro potřeby rychlého 3-D NMR zobrazování, tak i pro potřeby lokální NMR spektroskopie.

Způsob vymezování oblasti zájmu pro rychlé 3-D NMR zobrazování využívá kombinace techniky selektivního sycení pomocí nově vyvinutých amplitudově modulovaných selektivních vf pulsů, jednopulsního selektivního buzení a analogové filtrace NMR signálu.

Pro lokální NMR spektroskopii byla navržena metoda využívací kombinace selektivního sycení, vymezujícího oblast zájmu v jednom prostorovém směru, a selektivního buzení dvěma vf pulsy ( $90^\circ - 180^\circ$ ) aplikovanými v přítomnosti dvou dalších navzájem ortogonálních gradientních magnetických polí.



Karel Bartušek, Zenon Starčuk, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Využití gradientních magnetických polí v NMR spektroskopii

V NMR tomografii, "in vivo" spektroskopii i v konvenční NMR spektroskopii se mnohdy setkáváme s problémem nehomogenity budícího vysokofrekvenčního pole.

Ve sdělení je popsán způsob potlačení NMR signálu z oblasti vzorku, kde hodnota  $\nu$  pole se podstatně liší od hodnoty nominální. K potlačení se využívá sekvence  $\nu$  pulsů s nominální hodnotou  $180^\circ$  (resp. i pulsů s násobkem  $180^\circ$ ), proložených intenzivními gradientními pulsy organizovanými tak, aby nedocházelo k vytváření spinového echa. Po aplikaci této sekvence  $\nu$  a gradientních pulsů dojde k účinnému vysycení spinového systému v oblastech nehomogenního  $\nu$  pole.

Měřicí  $\nu$  puls, následující po popsané sytící sekvenci, pak generuje signál převážně z oblasti homogenního  $\nu$  pole.

Vladimír Mlynárik, Československý metrologický ústav, Bratislava : Pokroky v 2D výměnné a NOE spektroskopii

2D výměnná, resp. NOE spektroskopie (NOESY) je metoda využívající přenos magnetizace nekoherentnou cestou. Pomocou nej je možné zistovat rychlostní konstanty pro výměnné reakce a vyřadit dvojice jader, které vykazují vzájemný jadrový Overhauserov efekt.

V posledních letech byly publikovány některé vylepšení základní metody. Harbison a kol. navrhl rozšířenou impulzní sekvenci, která potlačí diagonální signály. Skupina Ernsta a Bođenhausena dosáhla vložím  $180^\circ$  impulzu do zmiešavacej periody a vhodnou zmenou jeho polohy potlačenie falošných mimo-diagonálních píků. Študovali tiež vplyv nedokonalosti  $90^\circ$  impulzov na vznik artefaktov v spektre.

Objavil sa tiež nový typ experimentu, ktorý využíva jadrový Overhauserov efekt v rotujúcej súradnicovej sústave (ROESY). Bax a Davis analyzovali jeho nedokonalosti a určili optimálne podmienky pre jeho praktické použitie. Táto metóda je vhodná aj pre väčšie molekuly, ktoré za bežných podmienok majú NOE nulový alebo záporný.

Jaroslav Pokorný, ÚEBE CBEV SAV, Bratislava : NMR spektroskopie a membránový transport

Pridaním  $\text{PrCl}_3$  do extravezikulového média fosfatidylcholinových vezikul sa dosiahne rozlíšenie  $^{31}\text{P}$  NMR signálu fosfatových skupín týchto fosfolipidov vo vonkajšej monovrstve od signálu fosfatových skupín vo vnútornej monovrstve. Transport  $\text{Pr}^{3+}$  sa potom dá detekovať na základe časového vývoja polohy a intenzity  $^{31}\text{P}$  NMR signálu fosfatových skupín lipidov vnútornej monovrstvy. Zvýšením pH extravezikulového média vezikul vytvorených v roztoku  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  môžeme rozlíšiť signál týchto fosfatových iónov v intravezikulovom a extravezikulovom priestore. Vzhľadom na fakt, že  $\text{H}^+$ -ióny nemôžu preniknúť von z vnútra vezikul, môžeme  $\text{H}^+$ -transport detekovať ako zánik signálu

intravezikulových fosfatových iónov. Tieto dve jednoduché metódy umožňujú sledovať transport  $\text{Pr}^{3+}$  a  $\text{H}^+$  cez membrány vezikul indukovaný rôznymi iónoformi a protónoformi. Perspektívne je využitie týchto metód pri štúdiu transportných vlastností proteolipozómov.

Zenon Starčuk, Josef Haláček, Zenon Starčuk ml., Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Korekce distorze NMR spekter způsobené zpožděnou detekcí NMR signálu

Jedním z problémů, se kterým se v NMR spektroskopii zejména při buzení dlouhými  $\nu$  pulsy (pulsními sekvencemi) setkáváme, je distorze tvaru čar v důsledku odříznutí počátku NMR signálu. Je-li dynamika měřených NMR spekter velká, může distorze tvaru silných spektrálních čar vést k nežádoucí deformaci nulové hladiny ve spektru a v důsledku toho k problémům s detekcí velmi slabých signálů ve spektru.

V předloženém sdělení je popsán způsob potlačení distorze tvaru spektrálních čar, založený na doplnění chybějící části NMR signálu před jeho fourierovskou transformací. Tato chybějící část se získá inverzní Fourierovou transformací té části primárně získaného spektra, která není zasažena deformací nulové hladiny. V případě nutnosti lze korekci provést v několika iteračních krocích.

Popsané metody lze rovněž použít pro potlačení distorze NMR spekter získaných Fourierovou transformací NMR signálu s chybějící koncovou částí, jak tomu je v mnoha případech v NMR tomografii a 2-D spektroskopii.

Juraj Bella, Výskumný ústav liečiv, Modra : Fyzikálny význam spinových produktových operátorov v selektívnom INEPT-e

Pre opis správania spinových systémov je výhodné zvoliť také bázické operátory, ktoré majú určitý vzťah k merateľným veličinám spinových systémov. Takouto bázou je báza produktových spinových operátorov  $\hat{I}_\alpha$ . Matica hustoty pri impulzoch a časových vývoch súboru vykonáva rotáciu v operátorovom priestore. Rovnakú rotáciu vykonávajú aj jej zložky

$$\hat{I}_\alpha(t) = \sum c_\alpha(t) \hat{I}_\alpha. \quad \hat{I}_\alpha \text{ závisia od spinových operátorov,}$$

čiže problém časového vývoja prvkov matice hustoty sa redukuje na riešenie komutátorových rovníc operátorov spinu. Riešením týchto rovníc, a teda i vyjadrenie jednotlivých stavov systému, je opäť v báze spinových produktových operátorov  $\hat{I}_\alpha$

Niektoré z týchto operátorov predstavujú merateľné veličiny - zložky magnetizácie spinového systému. Fyzikálny význam niektorých spinových operátorov je ukázaný na vývoji prvkov matice hustoty dvojspinového heteronukleárneho systému v metóde INEPT.



Jaroslav Zajíček, Ústav organické chemie a biochemie ČSAV, Praha : Dynamika molekul z NMR relaxace

Obsahem přednášky bylo odvození vztahů pro spin-mřížkovou relaxační dobu  $T_1$  fosfolipidických multilamelárních disperzí pro případ, že NMR relaxace je dána kvadrupolárními a dipól-dipolárními interakcemi. Rychlé segmentální pohyby fosfolipidických molekul byly popisovány modelem anizotropní difuzní rotace. Pomalé fluktuace lokálního detektoru byly přítom charakterizovány jednou efektivní korelační dobou  $\tau_s$  (model nekolektivních pohybů) anebo spojitým rozdělením korelačních dob (model kolektivních pohybů). Dále byly v přednášce prezentovány výsledky měření relaxační doby  $T_1$  jader  $^{13}\text{C}$  a  $^2\text{H}$  multilamelárních disperzí a vesikul 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-fosfatydlcholinu (DPPC) v kapalně krystalickém stavu jako funkce teploty a frekvence. Experimentálně pozorovaná závislost těchto relaxačních dob na parametru segmentálního uspořádání  $S_{\text{CD}}$  a rezonanční frekvenci  $\omega_0$  je konzistentní s modelem kolektivních pohybů, jež vede ke vztahu  $T_1^{-1} = A \cdot \tau_f - B \cdot S_{\text{CD}}^2 \cdot \omega_0^{-1/2}$ .

Další akcí odborné skupiny magnetické rezonanční spektroskopie byl XIV. EPR seminář, uspořádaný ve spolupráci se Slovenskou chemickou společností v rekreačním středisku SAV v Pezinskej Babe ve dnech 27. - 29.5.1987. Na semináři, jehož se zúčastnili 33 účastníci, bylo předneseno 20 sdělení. Seminář řídil Ing.A.Staško, DrSc.

#### OS spektroskopie pevného stavu

uspořádala v rámci svých pracovních schůzí přednášky předního odborníka v oboru diagnostiky polovodičů pomocí spektroskopických metod v NDR Dr.Manfreda Giehlera.

Dr. Giehler se v poslední době věnuje zejména studiu polovodičů typu  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}$  pomocí infračervené (transmisní i reflexní) a Ramanovy spektroskopie, kde zejména při zpracování a vyhodnocení výsledků spektroskopických experimentů dosáhl díky svému důkladnému teoretickému zaměření významných výsledků, hlavně metodického charakteru. Aktuálnost tematicky obou přednášek se projevila v bohaté a zasvěcené diskusi nejen po přednáškách, ale i později při návštěvě různých oddělení FzÚ ČSAV.

Manfred Giehler, Zentralinstitut für Elektronenphysik der AdW der DDR, Berlin : Surface modes of polar semiconductors studied by ATR and Raman spectroscopy

The infrared reflectivity of n-type GaAs crystals is studied by using a commercial attenuated total reflection (ATR) attachment with KRS 5 hemicylinder. We have placed the sample directly on the hemicylinder without distance foil. The ATR spectra of p-polarization were measured with respect to the s-polarized ones in order to eliminate the instrumental transmission function. We observe in the ATR spectrum of the undoped sample a pronounced minimum at  $288 \text{ cm}^{-1}$  and for crystals with free electron concentrations of 6.9, 9.8, and  $16.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  minima at about 310, 328, and  $387 \text{ cm}^{-1}$ , respectively, by using an angle of incidence of about  $34^\circ$ . With increasing angle of incidence between  $27^\circ$  and  $57^\circ$  these minima shifts to higher waver numbers and the intensity of each band becomes a maximum at about  $34^\circ$ . Furthermore, the minimum will be more pronounced the higher the electron concentration of the studied sample is.

The measured frequencies of these minima as well as the frequency shifts can be well explained by the calculated dispersion of surface Lo-phonon (longitudinal optical lattice vibrations), surface coupled plasmon-phonon (plasmons are longitudinal density vibrations of all conduction electrons), and for the highest doped GaAs sample as a mainly surface plasmon-like vibrational mode in the surface of GaAs on air. In our calculations we have used the parameters of the polar lattice vibration of GaAs and the free carrier concentrations of the n-type GaAs samples were determined by fitting the infrared reflection spectra of these samples by using a Drude term for the free carrier contribution to the dielectric constant. In calculating the dispersion of the surface vibrations we have assumed that both the lattice and the carrier vibrations are undamped. Because the calculated frequencies for the surface phonon and plasmon-phonon modes in GaAs on air in dependence on the angle of incidence (wave vector) agree with the measured ones, we conclude that the natural roughnesses of the mechanical polished GaAs sample surfaces and its nonparallelity with the KRS 5 hemicylinder are suitable - that means they are not too large ( $< 10 \mu\text{m}$ ) that an excitation of the surface vibration becomes impossible and on the other side they are not too small ( $> 0.2 \mu\text{m}$ ) that the hemicylinder strongly influences the GaAs surface vibration. Sometimes the experimentally determined frequencies are somewhat smaller than the calculated ones ( $< 5\%$ ). We believe that this should be due to : firstly, we have not included in our calculation of the dispersion of the surface vibrations a damping of the free carrier motions, and secondly, perhaps a small influence of the KRS 5 material on the underlying GaAs crystal can not be excluded completely. Finally, we have shown that the ATR spectrum of a very thin ( $d = 0.25 \mu\text{m}$ ) highly doped ( $n = 9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) GaAs

layer grown by vapour phase epitaxy on a semiinsulating GaAs substrat is nearly equal to that of the substrat. Therefore, the characterization of very thin n-type GaAs layers on GaAs substrat seems to be problematic - like the analysis of such systems by classical infrared reflection or absorption spectroscopy.

At least we have discussed advantages of the Raman spectroscopy for studying GaAs surfaces by using different lasers and laser lines which enables to study the free carriers in dependence on the distance from the sample surface.

Manfred Giehler, Zentralinstitut für Elektronenphysik der AdW der DDR, Berlin : Free carrier infrared absorption in polar semiconductors

The semiconductors silicon and (in last years) also gallium-arsenid are basic materials for the microelectronic industry. Most applications of semiconductors based on the effect that its electrical properties can be changes over several order of magnitudes by a doping with suitable impurities. Therefore, the determination of the concentration of impurities (donors and acceptors which are ionized at room temperature and release the so called conduction or free electrons and holes, respectively, which are responsible for the conducting properties of the semiconductors) is an important task for control technological processes. Besides the well known electrical Hall and Van der Pauw measurements infrared reflection and absorption measurements are very useful for the characterization of semiconductors because optical methods are nondestructive.

Both infrared reflection and absorption spectra of free carriers were studied more than two decades. But whereas the reflection spectra can be well explained within the experimental accuracy by the so called classical Drude theory of the free electron gas, the infrared free carrier absorption must be explained quantum theoretically. But there are two main points which are not well explained up to now. The first one is a complete microscopic description of this absorption process within the framework of a many-body theory and secondly there is no exact quantitative correlation known between electrical transport and infrared absorption measurements. Hence we have calculated the free carrier absorption in compound semiconductors (especially GaAs) for carrier scattering on ionized impurities and optical and acoustic phonons due to Coulomb, Froehlich, and deformation potential interaction, respectively, by using a diagram technique for the many-body interactions. We have taken into account besides the electron-ionized impurity and electron-phonon interaction which were included up to now by other authors additionally the complete electron-electron interaction within the random phase approximation [1]. We obtain as new result plasmon-phonon-excitation peaks in the absorption spectra due to the electron-ionized impurity scattering. These peaks decompose into plasmon bands for vanishing electron-LO phonon interaction.

Besides the well known LO-phonon emission edge (at sufficiently low temperature) we predict furthermore weak plasmon-phonon combination bands in the spectra caused by electron-LO phonon scattering, whereas the electron-acoustic phonon scattering is not influenced by the collective electron excitations

because plasmons decay for large wave vectors due to the so called Landau damping, but the deformation potential interaction becomes important even for large wave vectors. Furthermore we have calculated the high-frequency part of the free carrier absorption spectra where the electron scattering is an elastic scattering process. A comparison of the obtained cross sections with published data [2] shows that for GaAs at room temperature the cross sections for electron scattering on longitudinal optical (LO) and acoustic phonons agree well with published data whereas our obtained cross section for electron-ionized impurity scattering is up to about 30 % larger than data given by Walukiewicz et al.

- [1] P.Kleinert and M.Giehler, Phys.Stat.Sol. (b) 136, 736 (1986); M.Giehler and P.Kleinert, Acta phys. Polonica A71, 305 (1987)  
 [2] W.Walukiewicz, L.Lagowski, L.Jastrzebski, M.Lichtensteiger and H.C.Gatos, J.Appl.Phys. 50, 899 (1979); 51, 2301 (1980)

## 12. I C A L S

Ve dnech 24. - 28.8.1987 se konala v Paláci kultury v Praze 12.Mezinárodní konference o amorfních a kapalných polovodičích (12.ICALS) za účasti 510 odborníků ze zahraničí a 80 z Československa. Členové OS spektroskopie pevného stavu se aktivně účastnili jak organizace, tak odborné části konference, kde přednesli nebo ve formě vývěsek prezentovali výsledky své práce. Pro informaci uvádíme názvy prací, bližší informaci lze získat ze sborníku abstrakt nebo ze sborníku prací, který vyjde do konce roku v nakladatelství North Holland v Amsterdamu.

J. Kočka, M. Vaněček, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : a-Si:H gap states investigated by CPM and SCLC (vyžádaný referát)

B. Velický, A. Pieczonková, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Dynamical response of electrons in a disordered solid to a very fast light pulse (referát)

Z. Cimpl, F. Kosek, VŠCHT Pardubice, F. Lukeš, UJEP Brno : The structure of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films (poster)

L. Pajasová, J. Zemek, FzÚ ČSAV, Praha, J. Janča, UJEP Brno : Optical, electrical, mechanical and photoelectronic properties of hard amorphous carbon films (poster)

N.A. Rogačev, V. Šmíd et al, FzÚ ČSAV, Praha : Amorphous nickel silicides prepared by magnetron co-sputtering (poster)

J. Kočka, M. Vaněček, A. Tříška, FzÚ ČSAV, Praha : Deep states in a-Si:H - changes with light soaking and applied stress (poster)

M. Závětová, S. Pačesová, FzÚ ČSAV Praha, E. Schmidt, K. Navrátil, UJEP Brno : Moldavites - optical properties of natural glasses (poster)

## SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

OS instrumentálních radioanalytických metod

uspořádala 4.2.1987 v Ústavu nukleární biologie a radiochemie ČSAV v Praze seminář, který řídil vedoucí odborné skupiny Ing.M.Vobecký, CSc a na jehož pořadu byly 2 přednášky; přednášku Ing.I.Obrusníka, CSc přinášíme v plném znění, přednášku Ing.J.Kučery, CSc alespoň v resumé.

Ivan Obrusník, Ústav jaderného výzkumu, Řež :  
7.Mezinárodní konference "Modern Trends in Activation Analysis" a její význam pro rozvoj aktivační analýzy v ČSSR.

Loňské "Trendy", které se konaly ve dnech 23.-27.6.1986 v Kodani, byly v pořadí již sedmým světovým setkáním odborníků z oboru aktivační analýzy (AA). Moderní trendy (viz tab.1) se konají pravidelně jednou za 3 - 5 let v různých zemích světa. Konference MTAA 86 ukázala nejen nejnovější postupy a techniky aktivační analýzy, ale i její význam v interdisciplinárních oblastech.

Konference se konala při příležitosti 50. výročí první publikace v oboru AA autorů G.Hevesyho a H.Leviové z Niels-Bohrova ústavu v Kodani. Dr.Leviová otevřela svými osobními vzpomínkami na objev významné metody odborný program konference, které se zúčastnilo přes 300 odborníků ze 42 zemí světa. Početní zastoupení jednotlivých zemí (s vyššími počty účastníků) je ukázáno v tabulce 2. Z ní vyplývá, že nejvíce odborníků měly na MTAA 86 USA a NSR. Zastoupení odborníků ze zemí RVHP (celkem 14) bylo relativně velmi nízké a neodpovídalo úrovni a tradici AA v těchto zemích.

Na konferenci bylo předneseno celkem 169 odborných referátů. Jednu velkou skupinu příspěvků tvořily plenární přednášky týkající se 10 tematických okruhů metodického charakteru (viz tab. 3). Do druhé skupiny referátů, prezentované ve formě posterů byly zařazeny příspěvky aplikačního charakteru. Z aplikací byly nejvíce zastoupeny analýzy pro životní prostředí, pro biologii a lékařství a dále geochemické a průmyslové aplikace.

I když konference MTAA 86 nepřinesla převratné objevy v metodice AA, ukázala, že metoda AA získala trvale dobré postavení mezi moderními analytickými metodami pro svou vysokou citlivost, schopnost stanovit více prvků najednou, nedestrukční charakter a v neposlední řadě i pro vysokou správnost získávaných výsledků. Metoda AA je v současné době ve stadiu propracovávání a vylepšování metodiky, zapojování automatizace a výpočetní techniky, přičemž se stále více věnuje pozornost i zabezpečení jakosti získávaných výsledků.

Vzhledem k vysokému počtu příspěvků na MTAA 86 se zde mohou zmínit pouze o těch, které ukázaly nové směry a postupy nebo nové možnosti aplikace metody AA. Nejvíce se projevíly nové přístupy v následujících oblastech AA :

I) Moderní způsoby ozařování vzorků v AA

Zde zaujaly příspěvky zabývající se využitím neutronových svazků z jaderných reaktorů. Downing ukázal současné možnosti neutronového hloubkového profilování pomocí reakce  $(n, \alpha)$  a  $(n, p)$ . Lze tak stanovit profily He, Li, B, N v materiálech jako jsou polovodiče, optické materiály, speciální slitiny atd.

Lidstrom se ve svém příspěvku zabýval využitím ozařování chladnými neutrony kombinovaného s měřením okamžitého záření gama pro analytické účely. Schema použité aparatury je na obr.1. Chladné neutrony umožňují zvýšení účinného průřezu pro reakce  $(n, \gamma)$  a tím i zvýšení citlivosti metody. Svazek chladných neutronů  $10 \times 10$  cm byl fokusován pomocí neutronových zrcadel do plochy  $1 \times 1$  mm - tím se dosáhlo hustoty toku chladných neutronů  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Vzorky byly měřeny špičkovým gamaspektrometrem s velkým Ge detektorem s opačnou polaritou se spektrometrickou trasou pro velmi vysoké četnosti (tranzistor-reset předzesilovač, hradlovaný integrátor, velmi rychlý konvertor  $1,5 \mu\text{s}$ )

spojenou s analyzátozem a počítačem VAX. Uvedeným postupem bylo možné stanovit prvky C a N s mezí detekce  $100 \mu\text{g}$  a B a Cd s mezí detekce nižší než  $1 \text{ ng}$ .

Gawlik referoval o neutronové aktivační analýze (NAA) s ozařováním vzorků v jaderném reaktoru při teplotě kapalného dusíku v toku neutronů  $1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (až po dobu 14 dní). To je zvláště výhodné pro NAA biologických materiálů.

Bode popsal moderní pneumatickou poštu pro ozařování vzorků v reaktoru řízenou počítači, jejíž koncovka v reaktoru je zkonstruována z hmoty na bázi uhlíkových vláken. Tím byla snížena kontaminace ozařovacích pouzder na minimum. Chisela ukázal možnosti využití ozařovacích pouzder z karbidu ( $\text{B}_4\text{C}$ ) a nitridu (BN) bóru pro NAA s epitermální aktivací (ENAA). Jiný postup zvolil Williamson, který použil pneumatickou poštu pro ENAA se stěny reaktorové koncovky z Cd. Zároveň používal i ozařovací pouzdra z BN. Pokud byly vzorky ozařovány v této posttě bez použití pouzder z BN, ustavila se v ozařovacím pouzdře po 7 min rovnovážná teplota  $90^\circ \text{C}$ . Při použití BN pouzdra byla teplota už po 3 min ozařování  $120^\circ \text{C}$  a dále stoupala. Popsané zařízení umožňuje rutinní provádění metody ENAA.

Popelník uvedl tabulky mezí detekce pro NAA s rychlými  $14 \text{ MeV}$  neutrony z moderního generátoru typu CORONA s tokem neutronů  $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Meze detekce dosáhly  $0,2 - 1 \mu\text{g}$  pro



prvky Ho, Ce, Ba, Sb, Rb, Th, Hf, Dy, Sc, Si, F - pro další prvky byly o něco horší.

Objevily se i příspěvky o využití nuklidů s velmi krátkými poločasy v NAA. Nielsen ukázal, že s velmi rychlou pneumatickou poštou Mach-1 lze stanovit i takový prvek jako bór, tvořící radionuklid  $^{12}\text{B}$  s poločasem rozpadu 20 milisekund! Grass kombinoval využití velmi rychlé pošty v NAA s prací reaktoru v pulsním režimu, což umožňovalo mj. i nedestrukční stanovení Pb v aerosolu. Zajímavý byl i referát Friedliho o AA s využitím urychlených těžkých iontů, kterou aplikoval na stanovení Li a Be v různých materiálech s mezemi detekce 10 resp. 2 ng.

## II) Měřicí a vyhodnocovací technika

V řadě referátů byly popsány moderní spektrometry záření gama s počítači typu PDP nebo VAX (DEC) s vysoce kvalitními polovodičovými detektory ze superčistého Ge. Zároveň se věnuje velká pozornost i měření spekter záření gama za vysokých četností.

Westphal ukázal nové řešení gamaspektrometrie za vysokých četností měření. Do dříve používaného zesilovače-hradlovaného integrátoru přidal nový vysoce účinný pile-up rejector (HEPUR), dále speciální filtr a na výstup paměť FIFO (first in - first out). Účelem toho byla mj. i derandomizace výstupní četnosti pro lepší přizpůsobení konverzní rychlosti konvertoru. S vylepšeným resetovaným předzesilovačem umožnil Westphalův systém měření spekter za velmi vysokých četností s lepší maximální propustností (throughput rate), rozlišením a zároveň i s lepším potlačením pozadí vzniklého nakupením impulsů. Výhody nového systému vyplynou názorně z obr. 2.

Zajímavé byly i příspěvky o využití tomografické techniky v aktivační analýze, která umožňuje vícerozměrné zobrazení rozložení zářičů (prvků) ve vzorcích. Spyrou sledoval rozložení prvků v biologických vzorcích tomografií a to jak emisní, tak i transmisní (neutronová aktivační tomografie). Používal k tomu intenzivní neutronový svazek s hustotou  $1,8 \times 10^{12} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Celý systém byl řízen počítačem a umožňoval dvourozměrnou rekonstrukci obrazu. Pierce použil složitý systém se třemi počítači, který umožňoval získat třírozměrný obraz rozložení prvků v pevných vzorcích - opět tomografickou technikou.

V řadě aplikací s neutronovými svazky se dobře uplatňují Ge koaxiální detektory s opačnými elektrodami. Jejich výhodou je velmi tenké vstupní okénko a mnohem větší (cca 10krát) odolnost vůči poškození vlivem radiace. Tyto detektory vyrábějí v současné době všechny přední světové firmy (Ortec, Canberra aj.).

## III) Zabezpečení jakosti výsledků v AA a referenční materiály

Klíčovým referátem byl příspěvek Beckera o použití primárních standardů v AA. AA se většinou používá jako relativní metoda buď se standardy pro každý prvek nebo s jedním standardem (komparátorem) pro větší počet prvků. Neurčitost koncentrace prvků ve standardu přispívá k celkové neurčitosti analytických výsledků. Řada analytiků v posledních letech používá místo primárních standardů referenční materiály (RM), což není obvykle správné. AA je ve své podstatě metoda jen málo závislá na slo-

žení matrice, a proto není obvykle třeba používat jiné standardy než primární. Použití RM místo standardů zatěžuje výsledky analýz často neurčitostí, která vyplývá z celkové neurčitosti atestovaných koncentrací prvků v RM - to platí zejména u stopových koncentrací.

Becker proto zdůraznil, že je třeba používat v AA primární standardy připravené z velmi čistých prvků nebo sloučenin a RM by měly sloužit k prověření kvality získaných analytických výsledků, nikoliv ke kalibraci.

Využitím počítačové grafiky v procesu řízení jakosti metody INAA pro analýzu geologických vzorků se zabýval Baedecker. Ve všech krocích postupu od přípravy vzorku přes analýzu spektrálních dat, průměrování dat z více linek i z několika měření, až po převod analytických dat do data-bázového řídicího systému, je výhodné grafické znázornění na obrazovce, neboť umožňuje lepší kontrolu činnosti analytického systému operátorem.

Christensen srovnal schopnost několika programů pro řešení gamaspekter vyhledávat linky v multipletech a určit přesně jejich plochy. Srovnával jak publikované programy, tak i několik komerčně dodávaných firemních programů. Pro vyhledávání byly relativně nejlepší programy Nuclear Data a SAMPO, pro určení ploch se jevil nejlepší program GELICAM (Ortec).

Greenberg poukázal na důležitost metody NAA při atestaci RM v americké NBS. O potřebě referenčního krevního séra, které by bylo zcela nekontaminované, pohovořil Versieck. Připravené lidské krevní sérum, které obsahuje stopové prvky v koncentracích, v jakých jsou ve skutečných vzorcích, je ve stadiu atestace, na níž se podílí velkou měrou metoda NAA.

## IV) Zajímavé metodické přístupy

Ehman se zabýval využitím derivační techniky v AA, kdy se stanovuje určitý prvek X přes tvorbu komplexu, obsahujícího prvek Y, vhodnější pro aktivační stanovení. Tato technika je vhodná pro některé obtížně stanovitelné prvky. Např. fosfor lze stanovit pomocí fosfo-vanadato-molybdatového komplexu stanovením přes vanad, který se dobře aktivuje a měří.

Cornelisová upozornila na řadu problémů při ultrastopové analýze zejména pro klinické vzorky. Několik příspěvků bylo věnováno optimalizaci postupu AA a vyhodnocování rozsáhlých souborů koncentračních dat z AA metodami vícerozměrné analýzy.

Objevily se i práce (Frasch, Stone) o použití NAA v kombinaci s polyakrylamidovou gelovou elektroforézou. Tento postup je vhodný zejména ke stanovení stopových koncentrací proteinů. James diskutoval možnosti NAA s použitím pulsních reaktorů. De Corte popsal současný stav a možnosti metody NAA s komparátory s použitím  $k_0$  - faktorů. Tato semiabsolutní technika NAA

se uplatňuje stále více a v některých případech je její použití výhodnější než NAA se standardy jednotlivých prvků. Whitley poukázal na možnosti sledování metabolismu kojenců pomocí diety obsahující obohacené stabilní izotopy některých prvků - jejich koncentrace jsou pak stanoveny v krvi a jiných typech vzorků metodou NAA. Na MTAA 86 bylo i několik příspěvků o neutronové aktivační analýze in vivo s využitím mobilních reaktorů,  $^{252}\text{Cf}$  zdrojů, cyklotronů, van ge Graafových urychlovačů i betatronů.

## V) Aplikace

Z tabulky 3 vyplývají hlavní oblasti aplikace metody AA - příspěvků o využití AA (především NAA) byl velký počet. Z průmyslových aplikací zaujaly především možnosti využití NAA při analýze polovodičových materiálů, kde je někdy nutné stanovovat prvky i v koncentracích pod 1 ppb v křemenných destičkách (Verheijke). AA se dobře uplatňuje v biologii, geochemii (zejména při stanovení vzácných zemin), při sledování životního prostředí i v průmyslu.

Závěrem lze říci, že odborná i organizační úroveň konferencí MTAA 86 byla velmi dobrá. Z metodického hlediska převažovaly referáty o NAA, méně příspěvků se zabývalo AA s nabitými částicemi nebo fotony. Nejširší uplatnění nachází instrumentální NAA a její kombinace s měřením promptního záření. Z technického hlediska došlo ke značnému vývoji ozařovacích zdrojů, a to jak reaktorů a vyvedených svazků neutronů, tak i přídavných zařízení, která značně zlepšují ozařovací možnosti (pneumatické pošty, zařízení pro ENAA atd.). Stále se zlepšuje gamaspektrometrie, více se uplatňují počítače a používá se i tomografická technika. V aplikacích se objevila řada kombinací různých variant AA, dokonce i kombinace AA s jinými analytickými technikami (ICP, AAS apod.).

Věnuje se zvýšená pozornost zabezpečení jakosti výsledků a řízení procesů a vůbec lze pozorovat, že přístup k analýzám je mnohem systémovější než dříve. Srovnáme-li situaci ve světě a v ČSSR, pak největším problémem u nás jsou vhodné ozařovací zdroje pro AA - reaktory (u nás stále jen jeden reaktor vhodný pro NAA) a jejich vybavenost pro AA. Chybí velké kvalitní detektory ze superčistého Ge. Nedělá se u nás prakticky vůbec AA s nabitými částicemi a jen velmi málo fotonová AA. Vybavení gamaspektrometry a výpočetní technikou se postupně dostává na uspokojivou úroveň.

Účast našich odborníků na konferencích MTAA je omezená, a proto se Čs. spektroskopická společnost bude snažit, aby se některá příští konference MTAA konala u nás. To by umožnilo daleko širší účast našich odborníků i odborníků ze zemí RVHP na tomto odborném setkání vysoké úrovně.

Tabulka 1  
Přehled dosavadních konferencí MTAA

Pořadí	Rok	Místo	Stát
1	1961	Texas A-M University	USA
2	1965	College Station	USA
3	1968	Washington	USA
4	1972	Paříž	Francie
5	1976	Mnichov	NSR
6	1981	Toronto	Kanada
7	1986	Kodaň	Dánsko
8	1990	?	?

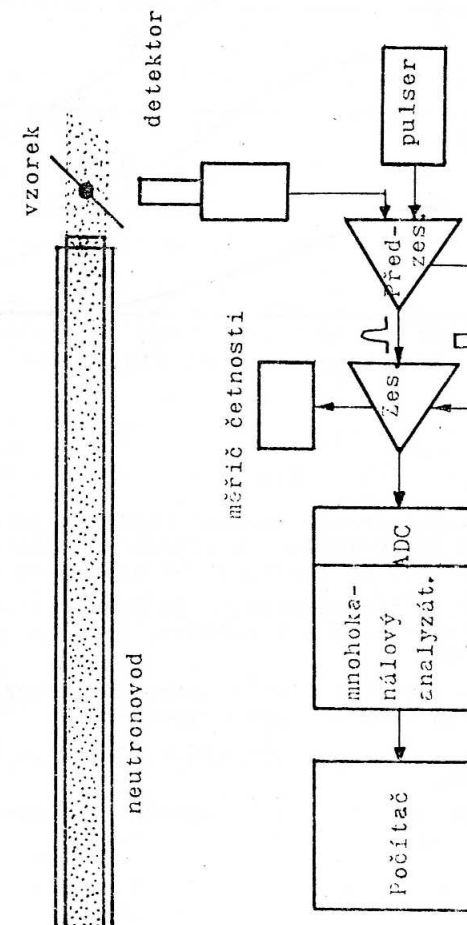
Tabulka 2  
Přehled účastníků na MTAA 86

Stát	Počet	Stát	Počet	Stát	Počet
USA	37	Holandsko	9	Maďarsko	5
NSR	24	Norsko	9	ČSSR	4
V. Británie	16	Japonsko	8	SSSR	3
Kanada	16	Švédsko	8	Polsko	1
Francie	15	Čína	6	NDR	1
Dánsko	15	Brazílie	4		
Belgie	11	Švýcarsko	4		
Itálie	11	Jugoslavie	4		

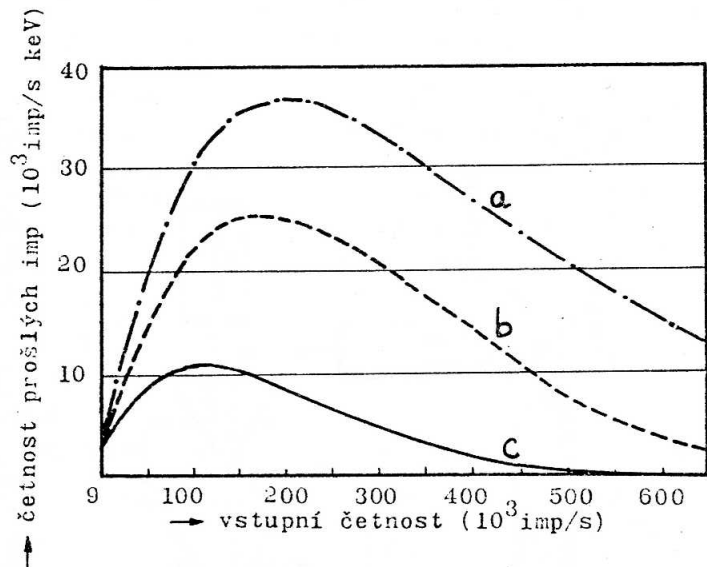
Tabulka 3

Tematické zaměření příspěvků na MTAA 86

Plenární referáty		Postery	
téma	počet	téma	počet
Poslední vývoj metody	10	Měřicí systémy	7
Příprava vzorku	9	Průmyslové aplikace	12
Informač.zpracování a řízení	7	Použití v biologii	19
Aktivační techniky	11	AA in vivo	7
Lehké prvky	7	Životní prostředí	21
Vzácné zeminy	9	Kriminalistika	2
Ultrastopová analýza	7	Geochemie	17
Zabezpečení jakosti	5	Archeologie	3
Komparátory	9		
Referenční materiály	7		
<b>Celkem příspěvků</b>	<b>81</b>	<b>Celkem příspěvků</b>	<b>88</b>



Obr. 1 Schema experimentálního zařízení pro ozařování chladnými neutrony a měření promptního záření gama (Lindstrom)



Obr. 2 Srovnání četnosti impulsů prošlých gamaspektrometrickým systémem pro měření za vysokých četností (přepočteno na 1 keV) podle Westphala

- pro systém se speciálním předzesilovačem, s analogovým FIFO a s výkonným pile-up rejektorem HEPUR
- pro systém s hradlovaným integrátorem s analogovým FIFO a s rejektorem HEPUR
- pro systém s obyčejným hradlovaným integrátorem Ortec 673

Všechna měření byla prováděna s konvertorem a 10  $\mu$ s dobou konverze.

Jan Kučera, Ústav jaderného výzkumu, Řež : Mezinárodní výzkumný program MAAE "Použití radioanalytických metod v pracovním lékařství"

V letech 1982-1986 probíhal mezinárodní výzkumný program "Použití radioanalytických metod v pracovním lékařství", jež byl organizován a koordinován Mezinárodní agenturou pro atomovou energii ve Vídni (MAAE). Cílem programu bylo ukázat možnosti použití moderních radioanalytických metod pro řešení vybraných problémů pracovního lékařství jako např. :

- studium absorpce, distribuce a vylučování toxických prvků kontaminujících pracovní prostředí v lidských tkáních nebo tkáních experimentálních zvířat

- studium vztahů mezi koncentracemi toxických prvků v terčových orgánech a indikátorových tkáních jako vlasech, krvi, moči

- studium korelací mezi výsledky monitorování pracoviště a biologickými parametry

- izolace biologicky aktivních složek v látkách kontaminujících pracoviště

- studium velikosti, tvaru a morfologie látek kontaminujících pracovní prostředí a vliv těchto parametrů na biologickou dostupnost

- vývoj pokročilých technik osobního monitorování včetně technik in vivo.

Do programu byly zapojeny řešitelské kolektivy z Austrálie, Bangladeše, Brazílie, Itálie, Japonska, Jugoslávie, Malajska, Švédska, Thajska, USA, Velké Británie. Československo bylo zastoupeno pracovníky ÚJV, Řež a spolupracujícími lékařskými a hygienickými pracovišti. Použité analytické techniky zahrnovaly neutronovou aktivační analýzu (NAA), rentgenfluorescenční analýzu s buzením nabitými částicemi (PIXE), radionuklidovými zdroji, synchrotronovým zářením a radionuklidovou rentgenfluorescenční analýzu in-vivo. Značný důraz byl kladen na program zajištění jakosti (quality assurance) kontrolními analýzami vhodných referenčních materiálů nebo použitím více nezávislých analytických technik a na správné statistické hodnocení získaných výsledků. Nejčastěji řešené problémy se týkaly studia účinků expozice prvků Cd, Cr, Mn, Pb, Sn, U, aj. na zdraví pracovníků v závodech na výrobu akumulátorů, suchých článků, při těžbě a zpracování surovin a kovů (tavení, sváření, broušení, aj.).

Výsledky řešení jednotlivých výzkumných programů ukázaly výhodnost použití radioanalytických metod v pracovním lékařství hlavně vzhledem k nízkým mezím stanovitelnosti prvků, dobré přesnosti a správnosti výsledků analýz, možnosti stanovení mnoha prvků v jednom vzorku a ve většině případů i vzhledem k ne-destruktivnímu charakteru analýz. V některých případech byly nalezeny statisticky významné korelace mezi obsahy studovaných prvků v indikátorových tkáních a biologickými parametry, které umožnily zjednodušení odběru vzorků (např. analýza vlasů místo krve) nebo umožnily použití neinvazivních technik jako např. při stanovení Pb v kostech rentgenfluorescenční analýzou in-vivo místo analýzy bioptických vzorků kostí. U některých technik, zejména NAA, PIXE a využití synchrotronového záření, je však jejich použití omezeno převážně ke kontrolním účelům vzhledem k omezené dostupnosti zdrojů aktivujících a budících částic (jaderné reaktory, urychlovače částic).



## Zpráva o 11. radiochemické konferenci

pořádané ve dnech 21. - 25. dubna 1987 v Mariánských Lázních. Hlavním pořadatelem byla Odborná skupina jaderné chemie Čs. společnosti chemické při ČSAV; odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod ČSSS byla jedním ze spolupořadatelů.

Počet účastníků : 176, z toho 98 z Československa, 68 ze socialistických států (Bulharsko, Polsko, NDR, SSSR, Maďarsko, Jugoslávie), 11 ze zemí kapitalistických (Belgie, Francie, NSR, Rakousko, Itálie, Egypt a Kanada).

Program konference byl tematicky rozdělen do čtyř sekcí

- značené sloučeniny
- radioanalytické metody
- separační metody
- radiochemie

Konferenci zahájil předseda Odborné skupiny jaderné chemie Doc. Ing. J. Teplý, CSc, který účastníky informoval o historii a pojetí radiochemických konferencí pořádaných v Československu a charakterizoval cíl a program 11. konference. Dále uvítal účastníky konference předseda organizačního výboru Ing. J. Beneš, DrSc a čestný host konference, předseda MěNV v Mariánských Lázních Ing. R. Kopek.

V plenárním zasedání byly předneseny čtyři přednášky. Prof. Ing. J. Tölgyessy, DrSc (SVŠT Bratislava) věnoval přednášku globálním problémům chemické analýzy při monitorování životního prostředí. Prof. L. Pichat (Saclay, Francie) podal přehled vývoje syntézy organických sloučenin značených radionuklidy za posledních 36 let. Dr. N. N. Papadopoulos (National Research Center, Řecko) podal přehled o současném stavu a možnostech radioanalytických metod za užití jaderného reaktoru jako zdroje neutronů. Prof. Yu. A. Zolotov, člen korespondent AV SSSR (GEOCHI AV SSSR, Moskva) se ve své přednášce věnoval výsledkům výzkumu makrocyclických extrakčních činidel.

Další jednání konference probíhalo v sekcích.

V sekci separačních metod bylo předneseno 8 přednášek a předloženo 32 posterů. Českoslovenští autoři přednesli 2 přednášky a předložili 12 posterů. Převažujícími tematy příspěvků byly metody extrakční a ionexové, zaměřené na separaci prvků vzácných zemin, transplutoniových prvků a štěpných produktů.

V sekci radioanalytických metod bylo předneseno 6 přednášek a předloženo 36 posterů. Naše pracoviště byla zastoupena 22 postery. Příspěvky byly zaměřeny na metodický rozvoj aktivací analýzy, na analytické využití interakcí nabitých částic a radiometrická stanovení radioaktivních prvků. Třetina příspěvků byla věnována neutronové aktivací analýze při stanovení stopových koncentrací prvků v biologických materiálech, při monitorování životního prostředí a kontrole čistoty polovodičových materiálů.

V sekci značených sloučenin bylo předneseno 8 přednášek a předloženo 38 posterů, z toho 4 přednášky a 23 postery československými účastníky. Téměř polovina příspěvků byla věnována problematice značení tritiem, co do počtu následovala značení  $^{14}\text{C}$ ,  $^{125}\text{I}$  a  $^{32}\text{P}$ .

Ve čtvrté sekci bylo presentováno 22 posterů, z toho 7 z našich pracovišť. Práce byly věnovány radiochemickým studiím

chemických vlastností astatu, neptunia, komplexů lanthanu, chování technecia v průběhu zpracování vyhořelého jaderného paliva, přípravě radionuklidů. Několik prací se týkalo chemických problémů kontroly provozu jaderných elektráren.

Posterové sekce byly hojně navštěvovány po celou dobu vyhrazenou k jejich prezentaci a většinou i mimo ni. Diskuse zájemců s autory byla nesrovnatelně živější než u přednášek a šla hlouběji do podstaty věci i experimentálních detailů. Zkušenosti stouť formou potvrzují její účelnost.

Účast našich autorů byla významná, a to jak počtem, tak úrovní prezentovaných výsledků (7 přednášek, 64 posterů). Svědčí to o vědomí odpovědnosti před zahraničními kolegy a o snaze prezentovat výsledky výzkumu. Účastníci obdrželi abstrakta přihlášených referátů doplněná seznamem účastníků. Bylo zajištěno publikování příspěvků v mezinárodním časopise Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry a v československém časopise Radioisotopy.

Součástí společenského programu bylo promítání filmů o výrobě radia v bývalé Státní továrně na výrobu radia v Jáchymově a filmový dokumentární záznam z návštěvy Marie Curieové-Sklodowské v Československu v roce 1925. Filmy zapůjčil Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů. Dále se uskutečnila exkurze do n.p. Amatí v Kraslicích a byl uspořádán koncert a společenský večer.

Na závěrečném zasedání byla zahraničními účastníky kladně hodnocena vědecká úroveň i organizační zajištění programu konference. Vyjádřili se pro pořádání další radiochemické konference proto, že tato konference je svým zaměřením a programovým rozsahem jedinou konferencí pořádanou v Evropě.

Další akcí OS instrumentálních radioanalytických metod bylo uspořádání přednášky Dr. F. Kirnozova z Ústavu geochemie a analytické chemie AV SSSR v Moskvě "Výzkum složení a vlastností povrchu Venuše metodami spektrometrie záření gama a záření X" dne 25. 6. 1987 na FJFI ČVUT v Praze. Přednášky se zúčastnilo 20 odborných pracovníků. Dr. Kirnozov je vedoucím vědeckým pracovníkem a ve své přednášce se po úvodu do problematiky kosmochemického výzkumu planet velmi podrobně věnoval uplatnění radioanalytických metod v jednotlivých misích, výkladu výsledků vlastních experimentů a popisu použitých přístrojů. Přednáška s následující živou diskusí trvala 2,5 hodiny. Akci připravil vedoucí OS Ing. M. Vobecký, CSc za spolupořadatelství Čs. komise Interkosmos, UUG, FJFI ČVUT a její pobočky ČSVTS.

Ve dnech 7. - 11. září 1987 uspořádala OS instrumentálních radioanalytických metod Konferenci o instrumentální aktivací analýze IAA 87, která se konala v Rakovníku za účasti 32 odborníků. Konference byla věnována metodice a aplikacím neutronové aktivací analýzy a radioanalytickým metodám využívajícím spektrometrie záření gama. Většina příspěvků je uvedena v samostatném sborníku IAA 87, vydaného Společností. Dále uvádíme resumé dvou příspěvků, kterými byl program konference doplněn.

Dominik Dvořák, Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež :  
Relativní účinnostní kalibrace HPGe spektrometru pro velký rozsah měřících geometrií

Snaha o optimální zátěž spektrometrického řetězce vede k tomu, že vzorky a standardy jsou při relativní INAA měřeny ve velmi odlišných geometriích, daných vzdáleností vzorku od čela kryostatu. Byla proto hledána funkce, umožňující porovnávat takto získaná data.

Experimentální data byla získána měřením relativní detekční účinnosti v píku plného pohlcení vzhledem k referenční geometrii pro 16 vzdáleností zdroj - detektor od 6 do 600 mm. Účinnost byla stanovována pro 18 linek od 50 do 1300 keV. Použité radionuklidy byly voleny tak, aby byl co nejvíce omezen vliv koincidencí.

Na základě těchto dat byly porovnávány tři metody konstrukce kalibrační funkce :

- analytický výpočet vycházející z parametrů detektoru a účinných průřezů interakce záření gama,
- popis jednoduchou analytickou funkcí, jejíž parametry byly optimalizovány na základě experimentálních dat,
- empirická regresní funkce sestavená pro každou z 16 kalibrovaných geometrií zvlášť s interpolací v mezilehlých geometriích.

Nejlepší výsledky zatím dává poslední přístup, umožňující porovnávat data získaná v různých geometriích s chybou nepřesahující 3 %.

Pavel Podracký, Ústav geologie a geotechniky ČSAV, Praha :  
Možnosti využití apriorní informace při vyhodnocení malých souborů výsledků radioanalytických metod v geochemii

Nehledě k význačnému růstu celkového toku informací, dochází často ke snižování objemu informace v jednotlivých konkrétních oblastech. Příčinou tohoto jevu v případě dat na výstupu radioanalytických metod je zejména rozsah úkolů a komplexní přístup k jejich řešení, kapacita laboratoří, dostupnost přístrojové techniky a další faktory.

Jako jedna z možností řešení uvedené problematiky se jeví metody efektivnějšího využití ohraničené informace, obsažené v tzv. malých souborech dat, intenzivně rozpracovávané v posledním období.

V příspěvku jsou diskutovány možnosti zvýšení přesnosti výsledků statistické analýzy malých souborů geochemických dat (např. obsahů prvků ve vzorcích geologického materiálu stanovených metodou INAA) při využití apriorní informace o zákonu distribuce studovaných dat.

OS rentgenové spektrometrie

uspořádala v Praze dne 27.5.1987 26.pracovní schůzi, kterou řídila Dr.J.Waňková, CSc a jíž se zúčastnilo 25 členů. Hlavním bodem programu byla přednáška Dr.Gerharda Dümecka z AV NDR o analýze skel pomocí rtg.fluorescence. Jelikož přednáška vzbudila značný zájem a lze očekávat, že zaujme i spektroskopiky mimo odbornou skupinu, byla s autorem dohodnuta forma její publikace v Bulletinu, kterou přinášíme v rubrice Referáty.

OS elektronové a iontové spektroskopie

uspořádala dne 1.6.1987 na MFF UK v Praze pracovní schůzi na téma "Lokální výstupní práce - měření pomocí fotoelektronové spektroskopie" s přednáškou prof.Dr.Klausa Wandelta z Fritz-Haber-Inst. v Západním Berlíně "The local work function". Schůzi, jíž se zúčastnilo 25 specialistů, připravila a řídila vedoucí odborné skupiny Doc.Dr.L.Eckertová, CSc.

Dále přinášíme resumé přednášky.

Klaus Wandelt, Fritz-Haber-Institut, West Berlin :  
The local work function (Lokální výstupní práce)

Byla diskutována definice výstupní práce vztahující se k makroskopickému homogennímu povrchu a bylo ukázáno, jak je jinnutno chápat při přechodu k nehomogenním systémům. Byla definována "lokální" výstupní práce z určitého místa na zkoumaném povrchu. "Sonda" měřící tuto veličinu je třeba umístit v bezprostřední blízkosti povrchu (0,3 - 0,4 nm). Touto sondou může být adsorbovaný atom xenonu, který se znatelně nemění co do polohy svých energetických hladin v adsorbovaném stavu vzhledem ke stavu volnému. Měří se fotoelektronové spektrum při dopadu ultrafialového světla (UPS) a z polohy signálu hladiny 5p 1/2 Xe je možno stanovit povrchový potenciál, tj. výstupní práci v místě adsorpce.

Byla uvedena řada příkladů, kdy bylo tímto způsobem možno odlišit výstupní práci na různých místech nehomogenních povrchů (např. u ostrůvků stříbra na podložce Ru místa Ag, Ru a místa na hranicích ostrůvků, nebo u stupňovitého povrchu místa na terasách a místa na hranách či v rozích). Výsledky velmi dobře souhlasí s teoretickými předpoklady.

V diskusi byly projednávány otázky možného vlivu polarizačních a relaxačních jevů na princip metody, souvislost výsledků metody s výsledky získávanými v elektronovém a iontovém projektoru a otázka porovnání výsledků s výsledky z tunelového mikroskopu.

Zpráva o IV. symposiu o fyzice povrchů s mezinárodní účastí

Ve dnech 7. - 11.9.1987 uspořádala ČSSR ve spolupráci s Fyzikálním ústavem ČSAV 4. symposium o fyzice povrchů. Symposium se konalo v prostředí zámku v Bechyni a letos poprvé byl vědecký program zajišťován s patronací IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics) a podléhal tak schválení mezinárodní komise, vytvořené pro tuto akci ve složení :

akademik J.Ossipyan, Moskva, SSSR

Prof.E.Tosatti, Trieste, Itálie

Prof.M.A.Van Hove, Berkeley, USA.

Poslední dva členové komise se symposia účastnili i jako přednášející. Celkem bylo předneseno 23 vyžádaných referátů, 18 krátkých sdělení a bylo presentováno 57 posterů. Počet účastníků byl omezen ubytovací kapacitou zámku v Bechyni.

Seminář byl zaměřen především na studium uspořádání atomů v povrchích pevných látek tj. na povrchovou strukturní analýzu a na studium povrchové elektronové struktury. Obě hlavní témata byla zastoupena jak teoretickými tak experimentálními pracemi. Výběr účastníků, který bylo nutno vzhledem ke kapacitě zámku v Bechyni provést, byl proveden podle obsahu abstraktů zasílaných současně s přihláškou a jejich souvislosti s tematem semináře a spojitosti s dílčími tematy přednášek zvaných přednášejících. Tím nabývalo symposium i charakteru pracovního semináře.

Seminář byl zahájen M.Matyášem, členem korespondentem ČSAV. Úvodní přednáška o současném stavu a výhledech povrchové strukturní analýzy byla přednesena Prof.M.A.Van Hovem.

Téma semináře bylo koncipováno tak, aby pokrylo oblast výzkumu v rámci mnohostranné spolupráce zemí RVHP v problémové komisi "Fyzika povrchů".

Ze seznamu čs. účastníků semináře vyplývá, že výsledky akce a sborník jsou zajímavé především pro pracovníky Fyzikálního ústavu ČSAV, Ústavu přístrojové techniky ČSAV, Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J.H.ČSAV, Fyzikálního ústavu SAV, UK Praha, SVŠT Bratislava, Tesly Rožnov a Tesly Lanškroun.

Sborník ze symposia vyjde v nakladatelství Elsevier v sérii Surface Science and Catalysis počátkem roku 1988 a bude dostupný v reprintu, který vydá ČSSR v průběhu roku 1988.

Pro zajímavost uvádíme počty účastníků z jednotlivých zemí :

Bulharsko 4, NDR 12, Polsko 16, SSSR 16, Jugoslavie 2, Belgie 1, Dánsko 1, Francie 2, Itálie 1, NSR 6, Španělsko 1, Švédsko 1, USA 2, West Berlin 1, Československo 32.

#### OS hmotnostní spektrometrie

19. pracovní schůzka OS hmotnostní spektrometrie se konala 8.9.1987 v Mikrobiologickém ústavu ČSAV v Praze. Schůzky se zúčastnilo 36 členů odborné skupiny. Na programu byly 4 odborné přednášky hostů Společnosti Prof.Dr.E.R.Schmida z Ústavu analytické chemie University ve Vídni a Prof.Dr.M.Przybylského z Ústavu organické chemie University v Mohuči (souhrny předná-

šek viz níže). Na schůzce dále vystoupil Doc.Dr.K.Varmuza, který byl v té době hostem Ústavu anorganické chemie ČSAV v Reži. Přednesl přednášku "Chemometric Detector, Selective Determination of Particular Classes of Substances by GC/MS". Podstatou chemometrického detektoru je matematický program, který umožňuje z velkého počtu spekter při GC/MS analýze složitých organických směsí provést selektivní výběr těch, která odpovídají určitým druhům organických sloučenin. Chemometrický detektor byl použit jednak při detekci polychlorovaných bifenyldů, jednak při detekci polykondensovaných aromátů ve složitých uhlovodíkových směsích, jejichž spektra neobsahují charakteristické píky.

Na závěr schůzky byl v oddělení biogeneze přírodních látek MBÚ předveden v současné době v ČSSR nejmodernější hmotnostní spektrometr Finnigan MAT 90. O úspěchu schůzky svědčí nejen značný počet účastníků, ale i to, že živá diskuse se oproti plánu prodloužila do pozdních odpoledních hodin. Schůzku řídil vedoucí OS hmotnostní spektrometrie RNDr.M.Ryska, CSc.

E.R. Schmid, Institute for Analytical Chemistry, University of Vienna, Vienna, Austria : FAB-MS of Proteins and Peptides

The determination of the primary structure of proteins and peptides is still an important problem. Due to the fast development in geotechnology many new proteins with very interesting properties are produced these days much easier. Today the primary structure is determined mainly by the conventional Edman degradation, either manually or fully automated with the gasphase sequenator. Unfortunately with some proteins the Edman degradation cannot be applied, e.g. when the N-terminus is blocked. In such cases mass spectrometry (MS) in combination soft ionization methods is a very valuable alternative. Especially fast-atom-bombardment (FAB)-MS can be used to determine molecular weight and partial structures of proteins and peptides. Together with enzymatic cleavage reactions, FAB-MS became an important supplementary method in protein analysis with the further advantage to be much faster than Edman degradation.

E.R. Schmid, Institute for Analytical Chemistry, University of Vienna, Vienna, Austria : Metabolism of Plant Protecting Substances

Plant protecting chemicals are used in farming. To ensure the quality of food and nutrition for the consumers appropriate controls have to be carried out. For the original compounds this is reasonably well established. For the transformation products this holds true only to a much lesser extent. Furthermore, for the registration of newly developed agrochemicals the main degradation products in plants, soil and water have to be identified and quantitatively determined. The analytical methods and strategies to achieve this will be discussed. They comprise separations like extractions, ILC, HPLC, capillary GC combined with spectroscopic methods e.g. UV or MS.



M. Przybylski, Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz, FRG : Direct Analysis of Chemical and Enzymatic Reaction Pathways of Xenobiotics Using Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry

The characteristic features of liquid secondary ion mass spectrometry (LSIMS; or fast-atom-bombardment, FAB), i.e. analysis of sample solutions and production of long-lasting ion currents render this method, in principle, suitable to the direct study of chemical reactions. Despite the not yet fully elucidated ionization mechanism, direct volume sputtering of low-energy ions has been ascertained under LSIMS conditions as basis for the dynamic analysis of solution chemistry. Dynamic changes of analytes, initially observed as "FAB" - induced artifacts can be utilized to analyze specific reactions as shown already in a number of applications.

Among the multifold analytical possibilities, the direct analysis of phase-II, conjugative biotransformation reactions of xenobiotics has been of particular interest in our laboratory. The demonstration, initially with peptidolytic enzymes that at least a substantial fraction of the activity of enzymes can be maintained during LSIMS [1,2] has led to the study of both spontaneous and enzymatic metabolic reactions. Results of model studies will be presented to evaluate the potential, and limitations of analyzing enzymatic reactions, and to minimize changes of solvent/matrix compositions by using a thermostated probe target and a continuous solvent-flow probe.

Bioanalytical applications will be discussed for biotransformation studies with glutathione (GSH), a most important cellular "trapping" agent : (i), GSH-conjugate formation, and thiol-interconversion reactions of the anticancer drug AMSA; (ii), the direct analysis of mono- and bis-GSH adduct formation from electrophilic polyaromatic quinones and epoxides, by spontaneous and GSH-S-transferase catalyzed conjugation; (iii), alkylation (toxication) reactions of nucleosides with reactive GSH-S-(2-chloro)alkyl- and -carbamoyl adducts. In these studies the particular advantage of dynamic LSIMS was found in the direct detection of multistep reaction pathways, and the identification of unstable reaction intermediates.

[1] M.Przybylski, Z.Anal.Chem. 315, 402 (1983)

[2] L.A.Smith, R.M.Caprioli, Biomed. Mass Spectrom. 10, 98 (1983)

M. Przybylski, Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz, FRG : New Mass Spectrometric Approaches to the Structure Elucidation of Peptides and Proteins

Despite the high standard chemical, biochemical and biotechnological methodology, the determination of the primary structure of biological peptides and proteins remains a highly demanding analytical task for which no single method will yield a complete solution. Thus, automated Edman degradation as the most widely used primary sequencing method requires a free aminoterminal and is sensitive to errors or failures by a variety of unusual structural features. The most successful recent protein sequencing method by sequence determination of

its structural coding gene (cDNA sequencing) [1] is not reflecting any post-translational structure modifications. Mass spectrometry has found considerable interest as a complementary, or at least supportive method already since a number of years. However, the application of conventional, gas-phase ionization mass spectral methods (EI, CI) is feasible only after extensive derivatization [2-4]. Even with the most advanced approaches in the preparation and analysis of sufficiently volatile peptide derivatives, e.g. by GC-MS from protein hydrolysate mixtures [5], structural studies by EI mass spectrometry are normally limited to small oligopeptides.

The successful development of condensed-phase ionization methods in the last years has enabled direct mass spectral analyses of underivatized, non-volatile oligo- and polypeptides. Abundant molecular ions of peptides and peptide derivatives with up to several thousand daltons in size have been obtained by field desorption (FD) and, more recently by "Fast-Atom-Bombardment" (FAB), i.e. secondary ion mass spectrometry by bombardment of a sample solution with energetic (keV) primary particles [6-8]. The development and optimization of solvent (liquid matrix) conditions for molecular ion production and desorption from the liquid condensed phase have been found as the essential features for both ionization methods, and suitable approaches for their analytical application to peptides will be discussed in detail. In particular, the possibility by the FAB method to readily obtain complementary positive (e.g.,  $MH^+$ ) and negative ( $[M-H]^-$ ) ions has enabled routine, unequivocal molecular weight determinations of biological peptides at the nanomole level. Molecular ions of polypeptides up to approx. 10.000 d have been obtained in FAB spectra on high-field laminated magnet analyzers [9]. However, this potential of the FAB method with magnetic sector instruments at high resolution appears to be superseded at present by the analytical development of plasma desorption (PD) mass spectrometry [10]. The PD method, i.e. using high energy (MeV) fission fragments from a

<sup>252</sup>Cf source as primary bombarding particles in combination with the high transmission of a time-of-flight analyzer has been successful to produce intact molecular ions already beyond 20.000 d in size, and the further development is likely to render this technique a definite tool for biopolymer analyses. Recent applications to polypeptides and proteins, pioneered by P.Roepstorff et al. [11,12] have clearly demonstrated meaningful, precise molecular weight determinations, despite the relatively low mass resolution.

Much less straightforward than the molecular weight determination has been the direct evaluation of structural (sequence) data from fragment ions, using the above condensed-phase ionization methods. Thus, FD spectra of peptides normally are devoid of structurally useful fragments. By contrast, positive ion FAB spectra are frequently found to exhibit fragmentations at peptide bonds with "sequence-specific" ions from both termini [8,13]. However, numerous studies have revealed only limited structural possibilities from fragment ions, whose formation and abundances are not regular enough to generally derive sequence data in applications to unknown peptides. Direct sequence determinations from FAB spectra, however, have been obtained for some specific

classes of linear peptides [13,14] and for cyclic oligopeptides by means of collision-induced fragmentation and tandem-MS analysis [15]. Since the formation of sequence-specific N- and C-terminal fragment ions have been shown to be influenced by peptide substituents, such as N-terminal acylation [16] as well as by solvent (matrix) effects [8], further improvements in the application of the FAB method to the structure analysis of peptides can be expected from corresponding model studies.

In contrast to these limitations, the combination of condensed-phase mass spectrometric methods with specific enzymatic or chemical degradation techniques has developed as a powerful approach to obtain unequivocal structural data for oligo- and polypeptides. For example, direct molecular weight determination of mixtures after partial digestion with exopeptidases, first demonstrated with the FD method [17] have yielded complete sequence data in several cases both for model peptides and in bioanalytical applications. The same principle has been successfully employed in the direct determination, using thermospray (TSP) mass spectrometry of amino acids released by treatment with exopeptidases [18], and in the combination of FD and FAB spectra with stepwise subtractive Edman degradation [19]. A further approach, which has shown promise in the combined application with independent techniques for sequence analysis is the direct molecular weight determination of specific peptide mixtures from proteins generated by endoprotease digestion (peptide mapping) [20]. Especially in combination with a protein structure known or expected from cDNA sequence analysis, the technique of FAB mass spectral peptide mapping has shown exciting applications including the rapid and unequivocal verification of protein structures, detection of post-translational modifications and the molecular comparison of related proteins, such as isoenzymes.

Several applications of the above mass spectrometric methods will be discussed which should emphasize and illustrate their complementary role and particular advantage in the general framework of strategies for peptide and protein structure analysis. Examples from own work include structural studies of polypeptide antibiotics of the "peptaibole" class, for which complete sequence data were obtained by FAB mass spectrometry and selective chemical hydrolysis [21]; the identification of the blocked N-terminal tryptic peptide from the mitochondrial ATPase inhibitor using FD/FAB spectra and carboxypeptidase digestion [22]; molecular weight determination and structural differentiation of glutathion-S-transferase isoenzymes by FD/FAB, endoprotease digestion and PD mass spectrometry [23]. Furthermore, studies of some specific Pro-containing polypeptides will be discussed, in which a secondary (helical) structure differentiation could be demonstrated for the first time by FAB mass spectrometry [24], using selective matrix systems.

- [1] F.Sanger, S.Nicklen, A.R.Couson, Proc.Nat'l.Acad.Sci.USA 74, 5463 (1977)
- [2] H.R.Morris, D.H.Williams, R.P.Ambler, Biochem.J. 125, 189 (1971)
- [3] B.C.Das, S.D.Gero, E.Lederer, Biochem.Biophys.Res.Comm. 29, 211 (1967)

- [4] H.Nau, H.J.Förster, J.A.Kelley, K.Biemann, Biomed.Mass Spectrom. 2, 326 (1975)
- [5] W.C.Herlihy, R.J.Anderegg, K.Biemann, Biomed.Mass Spectrom. 8, 62 (1981)
- [6] M.Przybylski, W.Voelter, in : "Structure and Activity of Natural Peptides"; G.Weitzel and W.Voelter, eds.; De Gruyter, Berlin 1981, 141
- [7] K.L.Rinehart, Science 218, 254 (1982)
- [8] M.Przybylski, Z.Anal.Chem. 315, 402 (1983)
- [9] L.Grotjahn, H.Steinert, Adv. Mass Spectrom., part B; Wiley, New York Chichester, 1986, 1495
- [10] R.D.MacFarlane, C.J.McNeal, J.E.Hunt, Adv. Mass Spectrom. 8, 349 (1980)
- [11] P.Roepstorff, P.Heorup, P.F.Nielsen, B.Sundquist, G.Jonsson, P.Hakansson, I.Kamensky, M.Lindberg, Adv. Mass Spectrom. Part B; Wiley, New York-Chichester 1986, 1617
- [12] B.Sundquist, P.Hakansson, I.Kamensky, J.Kjellberg, M.Salehpour, S.Widdiyasekera, J.Fohlman, P.Peterson, P.Roepstorff, Biomed. Mass Spectrom. 11, 242 (1984)
- [13] D.H.Williams, C.V.Bradley, S.Santikarn, G.Bojesen, Biochem. J. 201, 105 (1982)
- [14] H.Brückner, M.Przybylski, Chromatographia 19, 188 (1984)
- [15] K.Eckart, H.Schwarz, K.B.Tomer, M.L.Gross, J.Am.Chem.Soc. 107, 6765 (1985)
- [16] D.Renner, G.Spiteller, Biomed.Env.Mass Spectrom. 13, 405 (1986)
- [17] A.Tsugita, R.van den Broek, M.Przybylski, FEBS-Lett. 137, 19 (1982)
- [18] C.R.Blakely, M.L.Vestal, Anal.Chem. 55, 750 (1983)
- [19] Y.Shimonishi, Y.Hong, T.Kitagishi, T.Matsuo, T.Matsuda, T.Katakuse, Eur.J.Biochem. 112, 251 (1981)
- [20] K.Biemann, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 45, 183 (1982)
- [21] M.Przybylski, I.Dietrich, I.Manz, H.Brückner, Biomed. Mass Spectrom. 11, 569 (1984)
- [22] A.C.Dianoux, A.Tsugita, M.Przybylski, FEBS-Lett. 174, 151 (1984)
- [23] M.Walter, P.Fonrobert, M.Heidmann, M.Przybylski, in "Primary Changes and Control Factors in Carcinogenesis"; T.Friedberg, ed.; 1986, in press
- [24] M.Przybylski, I.Manz, P.Fonrobert, H.Brückner, Adv. Mass Spectrometry, Part B; Wiley, New York-Chichester, 1986, 1519

## OS lokální elektronové mikroanalýzy

Ve dnech 30.9. a 1.10.1987 uspořádalo Přístrojové centrum VUT v Brně ve spolupráci s OS lokální elektronové mikroanalýzy ČSSS celostátní seminář "Automatizovaná simultánní ED/VD mikroanalýza". Seminář, kterého se zúčastnilo 89 členů Společnosti z celé republiky měl první den na programu přednášky :

Jiří Švejcar, Vysoké učení technické v Brně :  
Systém JEOL JXA-840 A/LINK AN 10

Jaroslav Pleskal, Vysoké učení technické v Brně :  
Možnosti kvantitativní analýzy v systému JXA-840 A/AN 10

Antonín Buchal, Vysoké učení technické v Brně :  
Možnosti analýzy obrazu v systému JXA-840 A/AN 10

Jiří Švejcar, Vysoké učení technické v Brně :  
Automatizovaná ED/VD analýza - program Specta

Lubomír Karmazin, Ústav přístrojové techniky ČSAV,  
Brno : Zkušenosti s LaB<sub>6</sub> katodou na SEM 505 fy Philips

Druhý den se uskutečnila exkurze do laboratoří Přístrojového centra, spojená s předváděním analytického systému JXA-840 A/ LINK AN 10 a s diskusí k vlastnostem tohoto systému za účasti odborníků fy JEOL a LINK.

**KOMISE**

## Přístrojová komise

uspořádala ve dnech 11. a 12.6.1987 ve spolupráci s firmou Carl Zeiss-Jena a s katedrou analytické chemie VŠCHT seminář "Infračervený spektrofotometr Specord M 80" s přednáškami Ing.Berky (C.Zeiss-Jena) a Dr.Schaarschmidta (TU-Dresden) o vybavení přístroje, jeho příslušenství a aplikačních možnostech. Na přednášky navazovala demonstrace přístroje po menších skupinách účastníků, jichž bylo celkem 63. Tento značný počet zájemců odpovídá postupnému zavádění přístroje Specord M 80 do našich laboratoří. Proto byly přednášky i demonstrace voleny tak, aby poskytly především základní informace o přístroji a jeho příslušenství, především pak o možnostech doplňkového vybavení přístroje programovými kazetami. Velmi užitečná byla přítomnost zástupce firmy C.Zeiss-Jena v ČSSR Ing.Hermsdorfa a servisního technika Ing.Žáka, kteří zodpovídali dotazy účastníků. Součástí semináře byla i anketa o stavu servisu pro přístroje Specord M 80, která posloužila přístrojové komisi při vypracování zvláštní zprávy k této problematice. Současně si přístrojová komise ověřila skutečnost, že lze očekávat značný zájem o vysloveně instruktážní seminář, neboť řada pracovníků má s infračervenou technikou jen malé zkušenosti. Seminář připravil a řídil vedoucí přístrojové komise Ing.K.Volka, CSc.

## Sdělení přístrojové komise

Pracovníkům v oblasti atomové spektroskopie

Díky pochopení vedení Státní technické knihovny v Praze bude od r. 1988 touto knihovnou odebírán časopis

JOURNAL OF THE ANALYTICAL ATOMIC SPECTROSCOPY (JAAS)

Pro ročník 1987 jsou k dispozici mikrofiše. Věříme, že členové Čs.spektroskopické společnosti budou tento nový časopis (vychází od r. 1986) plně využívat, čímž se prokáže rentabilita nákladů na jeho dovoz i zajistí odběr na příští léta.

### Uživatelům přístroje SPECORD M 80

- V blízké době bude k dispozici český překlad návodu k použití tohoto přístroje. Zájemci o něj nechtě se obrátí na přístrojovou komisi Společnosti nebo na zastoupení firmy Carl Zeiss-Jena v ČSSR. Návod jim bude zaslán zdarma.
  - V poslední době se vyskytlo několik případů značné koroze přístroje v prostoru jeho zdroje záření. Šlo vesměs o případy měření roztoků ve freonu (1,1,2-trichlorotrifluorethanu), a to v křemenných kyvetách o velkých tloušťkách, kdy došlo - zřejmě v důsledku nedostatečné těsnosti kyvet - k odpaření rozpouštědla, k jeho cirkulaci přístrojem a posléze k rozkladu na zdroji záření na chlorovodík a fluorovodík. Zatím není zřejmé, nakolik tato skutečnost souvisí s konstrukcí přístroje; v každém případě je však nezbytné zajistit dokonalou těsnost kyvet, příp. oddělit kyvetový prostor vhodnými okénky (KBr okénka lze objednat u výrobce).
- Podobně je nutno pamatovat na včasnou výměnu sušících náplní silikagelu. Vzhledem k tomu, že přístroj není termostatován, je kontrola nezbytná zvláště v případech jeho odstávky, neboť jinak hrozí zničení některých optických prvků.

Komise pro standardy a referenční materiály

#### Potřeba standardních referenčních materiálů půd

V poslední době se pozornost analytických chemiků v zemědělství, hygienických i jiných pracovištích zaměřuje na sledování kontaminace vod, půd a rostlin těžkými kovy. V ČSSR je v současné době řešeno několik úkolů státního plánu, které se týkají znečištění půd v souvislosti s průmyslovou těžbou i v souvislosti s používáním různých typů hnojiv. K tomu, aby analýzy byly prováděny kvalifikovaně, je zapotřebí získané výsledky porovnávat co do správnosti se standardními referenčními materiály. V současné době není na československém trhu k dispozici žádný referenční materiál půdy tuzemské výroby, přičemž jeho potřeba v hygienických i zemědělských laboratořích je nesporná. Prozatím existuje pouze omezený počet standardních referenčních materiálů z dovozu. Proto bychom velice přivítali, kdyby se některý čs.výrobce referenčních materiálů výroby RM půdy ujal. Jde zejména o certifikované hodnoty Cd, Pb, Cu, As a Hg.

Doc.J.Kozák, CSc Vysoká škola zemědělská v Praze

## REFERÁT

Gerhard Dümecke und Klaus Höppner, Zentralinstitut für anorganische Chemie AdW der DDR, Berlin, DDR :  
Über Möglichkeiten und Grenzen der Röntgenfluoreszenzanalyse von Glas

Die Möglichkeiten und Grenzen der Röntgenfluoreszenzanalyse des Werkstoffes Glas sind in der Literatur mehrfach diskutiert worden (z.B. [1], [3], [4], [5] und [6]). Als Endprodukt eines Schmelzprozesses kann das Glas leicht zu einer Meßtablette gewünschter Größe verarbeitet, mit einem Feinschliff oder einer Politur versehen und dann unmittelbar analysiert werden.

Darüber hinaus gibt es sehr viele Veröffentlichungen, die sich auf eine Analyse von Glastabletten beziehen, zu deren Herstellung das eigentliche Analysenmaterial (Rohstoffe, Zwischen- und Fertigprodukte) mit einem Überschuß an Alkaliborat aufgeschmolzen wird (z.B. [7], [8], [9] und [10]). In beiden Fällen müssen häufig "leichte" Elemente (mit Ordnungszahlen  $< 20$ ) in einer Matrix unterschiedlicher Absorptionsfähigkeit für die eindringende und anregende sowie für die erzeugte und nachzuweisende Strahlung analysiert werden. Da nur die im oberflächennahen Bereich der Analysentablette ausgelöste Strahlung (5 - 200  $\mu\text{m}$ ) zur meßbaren Intensität der charakteristischen Spektrallinien beiträgt, wird es verständlich, daß die Homogenität des untersuchten Probevolumens und die Rauigkeit der Meßoberfläche große Auswirkungen auf die Intensität der Fluoreszenzstrahlung haben.

Weder im Falle der Direkten Analyse des Werkstoffes Glas noch bei der Untersuchung von zu einem Glas aufgeschmolzenem Material führt die einfache proportionale Umrechnung der gemessenen charakteristischen Signale des Analyten in Konzentrationswerte zu befriedigenden Analyseergebnissen, wenn größere Konzentrationsbereiche erfaßt werden müssen.

Für derartige Umrechnungen müssen vielmehr iterativ arbeitende Rechenprogramme eingesetzt werden, die auf der Basis theoretischer, halbempirischer und empirischer Modelle arbeiten.

Diese Auswertetechnik hat sich insbesondere bei der Analyse von Schmelztabletten bewährt, wobei die Berechnung unter Verwendung von theoretisch oder empirisch ermittelten  $\alpha$ -Koeffi-



zienten durchgeführt wird ([11] und [17]). Durch die Verdünnung des Analysengutes wird der Einfluß der Probenzusammensetzung auf die Fluoreszenzintensität gemindert. Allerdings beeinflussen die selektive Verdampfung von Elementen beim Aufschluß und manchmal auch die mangelnde Homogenität der Meßtablette das Analysenergebnis. Anders als bei den Aufschlußtabletten liegen die Analyseelemente bei der direkten Analyse technischer Gläser in relativ hoher Konzentration vor. Es tritt eine mehrfach intensivere Strahlung auf. Dieser Sachverhalt wird in der Tabelle 1 für die Si  $K_{\alpha}$ -Strahlung von Modellgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung aber mit gleichem Si-Gehalt belegt. Die Auswertung der Meßdaten der Fluoreszenzstrahlungen wird durch die ausgeprägten Absorptionseffekte und durch spektrale Störungen problematisch. Der Einfluß von Matrixänderungen auf Strahlungsabsorption und Sekundäranregung kann durch Rechnungen auf der Basis der Fundamentalparametermethode [12], [13] und [17] oder einer vereinfachten Form dieser Rechenvorschrift [1], [2] und [18] berücksichtigt werden.

Tabelle 1

Massenabsorptionskoeffizienten und Intensitäten der Si  $K_{\alpha}$ -Strahlung

Probe Nr.		Kompaktglas		Glas+Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (1+5)		Glas+Sp.melt (1+5)	
		$\mu$ cm <sup>2</sup> /g	I cps	$\mu$ cm <sup>2</sup> /g	I cps	$\mu$ cm <sup>2</sup> /g	I cps
1	30% BaO	3990	41000	885	10000	1168	8000
2	30% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	954	67000	738	17000	1021	13000
3	30% PbO	1266	45000	797	11000	1080	9000
4	100% SiO <sub>2</sub>	729	135000	699	34000	982	27000

Spectromelt<sup>(R)</sup> A 14 : 51% Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>  
27% Metaborat  
12% Lanthanoxid  
10% Lithiumfluorid

Die Zusammensetzung von technischen Gläsern, die ja für die unterschiedlichsten Zwecke hergestellt werden, reicht über große Gehaltsbereiche glasbildender Oxide. Wir haben uns zunächst auf den aus der Tabelle 2 hervorgehenden Konzentrationsbereich beschränkt. Die Tabelle enthält die Oxidgehalte (gerundet auf ganze Zahlen) der zur Eichung verwendeten Gläser. Gehalte kleiner als 5% wurden nicht in diese Zusammenstellung aufgenommen, sondern nur durch einen Punkt angedeutet. Alle Gläser wurden als polierte (1) kompakte Scheiben untersucht. Die chemischen Analysen der Eichgläser wurden von unserem Labor und einige auch von mehreren Institutionen der glasherstellenden Industrie durchgeführt. Einige Gläser sind Standardproben (2).

Tabelle 2  
Oxidgehalte des Eichsatzes

Nr.	Na	K	Ca	Ba	Si	Al	Mg	B	Fe	Pb	Zr
1	8	.	.	31	51	.	.	.	.	.	.
2	9	.	.	.	52	.	.	31	.	.	.
3	9	.	.	.	50	.	.	.	.	32	.
4	.	.	.	.	27	.	.	.	.	70	.
5	.	.	.	56	19	.	.	.	.	.	.
6	.	.	.	.	100	.	.	.	.	.	.
7	15	.	7	.	72	.	5	.	.	.	.
8	13	.	6	8	54	.	.	.	.	.	.
9	.	11	.	.	58	.	.	.	.	25	.
10	12	.	.	.	71	.	.	.	.	.	16
11	12	6	.	.	57	.	.	.	.	.	19
12	7	.	.	.	46	5	6	16	.	.	.
13	14	.	.	.	67	.	.	.	11	.	.
14	14	.	.	.	69	.	.	.	9	.	.
15	.	14	27	.	54	.	.	.	.	.	.
16	.	.	10	.	58	18	.	.	.	.	.

Alle interessierenden Elemente ab Ordnungszahl 11 (Na) wurden erfaßt und mit hoher spektraler Auflösung zur Trennung von Spektrenüberlappungen gemessen. Elementanteile, die mit der RFA nicht erfaßt werden können (z.B. F, B und Li) wurden mit anderen Methoden bestimmt und im Verlauf der RFA als bekannt vorausgesetzt.

Die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Intensitäten geht aus der Tabelle 3 hervor. Sie zeigt die Grenzen derartiger Rechnungen mit kommerzieller Software und weist darauf hin, daß weitere Faktoren in die Berechnung einbezogen werden müssen. Diese Störfaktoren haben ihre Ursache auch in spektralen Überlappungen. In derartigen Fällen ist es zweckmäßig, entweder vor der Konzentrationsberechnung die Überlagerungssignale von den Meßsignalen zu substrahieren (Vorkorrektur) [6] oder aber diese Anteile als Störglieder in den Eichgleichungen zu

- (1) Cerpolitur  
(2) Nr. 7 : Standardglas Torgau C; FLAKO Torgau Direktion F/E  
Nr. 9 : Pb-Standardglas Döbern; KLG Lausitzer Glas, WTW  
Bad Muskau  
Nr. 6 : SQ 1 (Schmelzquarz; VEB Jenaer Glaswerk)

berücksichtigen. Die Abtrennung der Störterme vor der Konzentrationsberechnung erfordert zusätzliche Messungen von wenigstens einer Spektrallinie derselben Serie oder/und Entfaltungsprogramme zur Bearbeitung der Spektrenprofile. Sie ist deshalb recht aufwendig.

Tabelle 3

Vergleich gemessener und berechneter Intensitätswerte für Si und Na

Probe	Si $K_{\alpha}$		Na $K_{\alpha}$	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
1	0.829	0.773	0.966	0.775
2	1.435	1.432	1.090	1.270
3	1.005	0.995	0.943	0.965
4	0.459	0.449	0.028	0.049
5	0.207	0.220	0.156	0.004
6	3.450	3.441	-0.022	0
7	1.879	1.862	2.148	2.449
8	1.131	1.103	1.668	1.778
9	1.322	1.307	0.252	0.278
10	1.927	1.921	1.622	1.868
11	1.472	1.485	1.547	1.801
12	1	1	1	1
13	1.593	1.568	1.812	2.034
14	1.654	1.636	1.826	2.081
15	1.543	1.535	0.014	0.082
16	1.204	1.234	0.051	0.034
17	1.250	1.249	0.071	0.089

Die Einbeziehung der genannten Störeinflüsse in die Eichfunktionen wird möglich, wenn man zunächst die Absorption der Meßprobe in das Nutzsignal einrechnet (Verwendung des Produktes aus effektivem Massenschwächungskoeffizienten und Intensität) und die Eichfunktionen dann mit Hilfe der Mehrfachregression aus dem vorgegebenen Probensatz nach folgender Gleichung ermittelt:

$$c_1 = a_0 + a_1 I_1 / u_{S1} + a_1 I_1^2 / u_{S1}^2 + a_2 I_2 / u_{S2} + \dots + a_n I_n / u_n$$

modifiz. Intensität                      Störglieder

Der Algorithmus eines Rechenprogramms zur Ermittlung signifikanter Einflußgrößen ist in [14] ausführlich beschrieben worden. Unsere Berechnungsweise geht über den von AUSTIN [1] be-

schriebenen Ansatz hinaus, der nur lineare Beziehungen zwischen dem Produkt (Intensität mal Massenschwächungskoeffizient) und der Konzentration des Analyten verwendet. Ähnlich verfährt auch das in [2] von HOLLAND veröffentlichte Rechenprogramm, das in einem "EXTENDED MERCURY AUTOCODE" geschrieben ist. Auch von MARTI [15] wurde ein solches Vorgehen für andere Stoffsysteme (Stähle) empfohlen.

Wendet man diese Berechnungsverfahren für die Glasanalyse an, so ergeben sich in vielen Fällen recht einfache (meistens lineare oder quadratische) Funktionen, wenn keine Sekundäreregungen merklich sind und Überlappungen fehlen.

Bei der Analyse eines Glases unbekannter Zusammensetzung wird wie folgt verfahren:

Die ermittelten Eichfunktionen werden unter Verwendung der gemessenen Intensitäten und von Massenschwächungskoeffizienten für ein Kalk-Natron-Glas zur Berechnung einer ersten Näherung der Analysenwerte eingesetzt. Diese werden dann zur Ermittlung von besser angepaßten Massenschwächungskoeffizienten in einen neuen Rechengang eingesetzt (1). Dabei erfolgt eine Normierung auf die Analysensumme 100%. Die Summe der iterativ berechneten Oxidgehalte konvergiert dabei im allgemeinen schnell gegen einen Endwert.

Im Rechenprogramm erfolgen so lange weitere Iterationsschritte, bis ein vorgegebener Minimalwert für die Differenz der Summen aller Elementoxide zweier aufeinanderfolgender Iterationen erreicht ist. Eine von 100% abweichende Konvergenz der Oxidsomme dient als Kriterium für fehlerhafte Eichfunktionen und/oder falsch bestimmte oder fehlende Oxidgehalte.

Für unsere Erfordernisse gelten die Analysenwerte als ausreichend richtig, wenn die Iterationssumme zwischen 99,5 und 100,5 % liegt.

Die charakteristischen Meßsignale und die Streusignale der Proben wurden als relative Nettomeßwerte erfaßt und mit den effektiven Massenschwächungskoeffizienten der Proben multipliziert. Alle Massenschwächungskoeffizienten wurden nach der Vorschrift von McMASTER [16] berechnet. Eine Wichtung (die Berechnung eines effektiven, also der Strahlungsgeometrie angepaßten Wertes) erfolgt so, daß für alle Wellenlängen größer als die der charakteristischen Wellenlänge des Targets ( $Cr K_{\alpha} = 2.292 \text{ \AA}$ ) diese als anregende Strahlung angesehen wurde. Für kleinere  $\lambda$ -Werte wurden dafür  $0,3 \text{ \AA}$  benutzt.

Die beispielsweise für die Si- $K_{\alpha}$ -Strahlung (bei unserer Art der Anregung) zu verwendenden Schwerpunktwellenlängen gehen aus der Tabelle 4 hervor. Sie liegen zwischen 2.12 und 2.17; nur die Bahaltigen Gläser weichen von diesen Werten ab.

Die oben getroffene Festlegung von  $2.292 \text{ \AA}$  entspricht also nicht exakt den Realitäten. Insbesondere ist dadurch eine Störung durch das Element Barium zu erwarten.

(1) Mit der RFA nicht bestimmbare Anteile sind mit anderen (z.B. chemischen) Methoden zu ermitteln und in die Rechnung einzugeben

Tabelle 4

Berechnete Schwerpunktwellenlängen für Cr-Anregung  
(45 kV, 0.3 mm Be, 32° -Abnahmewinkel)

Nr.	in Å	% BaO	Nr.	in Å	% BaO
1	1.849	30.8	10	2.164	
2	2.162		11	2.151	
3	2.146		12	2.133	3.80
4	2.142		13	2.163	0.79
5	1.727	54.8	14	2.163	0.81
6	2.165		15	2.118	
7	2.152		16	2.134	3.08
8	2.041	8.37	17	2.140	
9	2.134				

Die Produkte aus den relativen Nettomeßwerten der Fluoreszenzstrahlung und den effektiven Massenschwächungskoeffizienten dienten in der nachfolgenden Mehrfach-Regressionsrechnung als unabhängige Größen. Als Zielgrößen wurden die Oxidkonzentrationen gewählt. Das Rechenprogramm entsprach der Empfehlung [14], in der ein Algolprogramm veröffentlicht wurde (1).

Die Regressionsrechnungen liefern bei vorgegebenen Werten für die Mitnahme (F1) oder das Ausscheiden (F2) einer Variablen Gleichungen zur Bestimmung der gesuchten Oxidkonzentrationen. In vielen Fällen werden von dem Programm nur der lineare und der quadratische Einfluß des Produkts von gesuchten Analyten akzeptiert (Tab. 5). In einigen Fällen werden zusätzliche Störglieder (z.B. für Ba) vorgeschlagen, welche die Reststreuung des Ausgleichs verbessern.

Die Auswahl der Einflußgrößen erfolgt durch das Programm automatisch in einer aufbauenden Variante so lange, bis eine durch die vorgegebenen F-Werte für das Ausscheiden oder die Mitnahme eines Koeffizienten festgelegte Schranke unterschritten wird.

In den ermittelten Eichgleichungen werden neben dem linearen und dem quadratischen Glied des Analyten auch Störglieder benutzt, die physikalisch als Überlagerung und/oder als Sekundäranregungsbeiträge von Begleitkomponenten gedeutet werden können. Wählt man zu kleine Schranken für die statistische Größe F für die Mitnahme oder das Ausscheiden eines Koeffizienten des Ausgleichs, so steigt die Zahl der Störeinflußgrößen stark an, ohne daß die Standardabweichung der Regression merklich

(1) Das Algolprogramm in der veröffentlichten Form enthält einige Fehler !

Tabelle 5

Einflußfaktoren zur Berechnung von Oxidgehalten

Anal.element	Einflußgrößen				
Na	Na	Ba			
Mg	Mg				
Fe	Fe	Fe <sup>2</sup>			
Al	Al	Ba			
Zr	Zr	Zr <sup>2</sup>			
K	K	K <sup>2</sup>			
Ca	Ca	Ca <sup>2</sup>			
Pb	Pb	Pb <sup>2</sup>			
Ba	Ba	Ba <sup>2</sup>			
Si	Si	K	Mg	Cr/Cr <sub>Compt</sub>	Ba
Ti	Ti	(nur für Ba-freie Gläser!)			
P, S, Zn, Sb, Cd	P, S, Zn, As, Sb, Cd resp.				

verkleinert wird. Als Beispiel ist in der Tabelle 6 ein Vergleich für das aus 18 Oxiden bestehende Bezugsglas TG 4 angeführt.

Ingesamt wird eingeschätzt, daß dieses geschilderte Analysenverfahren für viele Belange der Glasanalytik voll ausreicht. Es hat den Vorteil, daß vorhandene Software der Gerätekonfiguration unmittelbar verwendet werden kann und bereits die angeschlossenen Geräterechner eine schnelle Analyse ermöglichen.

Tabelle 6  
 Analysenergebnisse für das Bezugsglas TG 4

Chem. anal.	Rückrechnung aus d. Kalibr.	Analysenergebnis aus der Iteration
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,80	(Verwendung des chem. Analysenwertes)
Na <sub>2</sub> O	7,39	8,06
MgO	6,26	5,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,94	5,08
SiO <sub>2</sub>	46,40	45,30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,09	1,08
SO <sub>3</sub>	0,34	0,35
CaO	2,90	2,66
TiO <sub>2</sub>	1,01	1,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,085	0,078
ZnO	2,79	2,78
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	0,44
CdO	0,50	0,50
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,43
BaO	3,80	3,57
PbO	2,95	3,48
K <sub>2</sub> O	2,81	3,13
ZrO <sub>2</sub>	0,28	0,20

- [1] Austin, M.J., Fletcher, W.W., Hickson, K., Leech, R.J. : Mathematical correction of matrix effects in the X-ray fluorescence analysis of soda-lime-silica glasses Glass Technology, 12 (1971) 3, 65-71
- [2] Holland, J.G., Brindle, D.W. : A self-consistent mass absorption correction for silicate analysis by X-ray fluorescence, Spectrochim. Acta, 22 (1966), 2083-2093
- [3] Mudrack, D. : Über die Möglichkeiten der Bestimmung von SiO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>O in Gläsern des Dreistoffsystems SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse, Silikattechnik, 21 (1970) 5, 159-161
- [4] Dörr, F.J. : Röntgenfluoreszenzanalyse im Dienst der Spezialglasherstellung, Glastechn. Berichte, 54 (1981) 6, 187-200

- [5] Medicus, G. : Der Einsatz des Röntgenspektrometers VRA 2 mit Kleinstrechner KSR 4100 in der Bauglasindustrie für die glas- und Baustoffanalyse, Silikattechnik, 29 (1978) 7, 208-210
- [6] Medicus, G., Ritter, R. : Die Praxis der physikalischen Matrixkorrektur bei der RFA von Massen- und Spezialgläsern, Silikattechnik, 35 (1984) 4, 99
- [7] Claisse, F. : NORELCO Rep. 4 (3), 95 (1957) und Preliminary Report No. 327, Sept. of Mines, Quebec 1956
- [8] Norrish, K., Hutton, J.T. : An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples, Geochim. Cosmochim. Acta, 33 (1969), 431-453
- [9] Mudrack, D. : Röntgenfluoreszenzanalyse aufgeschlossener oxidischer Proben mit Hilfe eines angenommenen Eichsatzes, Silikattechnik, 34 (1983) 3, 85
- [10] Fréchette, J., Hébert, J.C., Thiene, T.P., Rousseau, R., Claisse, F. : X-ray fluorescence analysis of cements Anal. Chem., 51 (1979), 957-961
- [11] Tertian, R. : Symposium on Advances in Geology, Geochemistry, and Treatment of Bauxite. Dubrovnik 1975 Travaux, 13 (1976), 339
- [12] Criss, J.W., Birks, L.S. : Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. Empirical coefficients vs. fundamental parameters, Anal. Chem., 40 (1968) 7, 1080-1086
- [13] Criss, J.W. : NRLXRF, a Fortran program for X-ray fluorescence analysis Programm No. DOD00065 (July 1977), Computer Software Management and Information Center (COSMIC), University of Georgia, Athens GA 30601 USA
- [14] Ralston, A., Wilf, M.G. : Mathematische Methoden für Digitalrechner, R. Oldenburg Verlag München/Wien 1972
- [15] Marti, W. : Determination of interelement effect in X-ray fluorescence analysis of Cr in steels, Spectrochim. Acta, 17 (1961), 379-383
- [16] McMaster, W.H., Del Grande, N.K., Mallett, J.H., Hubbel, J.H. : Compilation of X-ray cross-sections, Report UCRL-50174 Section II, Revision 1, Lawrence Radiation Laboratory (Livermore), University of California 1969, USA
- [17] Richard, M., Rosseau, R. : Fundamental Algorithm Between Concentration and Intensity in XRF Analysis, X-Ray Spectrom. 13 (1984) 3, 115
- [18] Mencik, Z. : Note on the Accuracy Involved in the Use of Effective Mass Absorption Coefficients in X-Ray Fluorescence Analysis with Polychromatic Radiation, X-Ray Spectrom. 4 (1975) 4, 108-113

## INFORMACE

### Připravované konference a semináře :

- 12th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis  
28.8. - 1.9.1989 Krakow  
Informace a přihlášky :  
12th ICXOM  
c/o prof. S.Jasienska  
Institute of Metallurgy Academy of Mining and Metallurgy  
al.Mickiewicza 30  
30 059 KRAKOW, POLAND

### Zájemcům o OES-ICP

může poskytnout cenné informace brožura autorů V.B.Beljanina a T.V.Kudrjavcevové "Analytické přístroje na principu ICP", vydané v r. 1986 v Moskvě jako 5.číslo řady TS-4 Obzornaja informacija CNIITEI-priborostrojenija.

### Inzerce

Ústřední ústav geologický odkoupí obloukové zdroje pro emisní spektrografii UBI-1 nebo UBI-2 (v chodu!)  
Nabídky zašlete laskavě na adresu

Dr.J.Tomas  
Ústřední ústav geologický  
Malostranské nám. 19  
118 21 Praha 1

Československá spektroskopická společnost při ČSAV  
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1

Redakce : Dr.Milan Fara, CSc

Techn.redakce : P.Vampolová. Redakční uzávěrka leden 1988

Pouze pro vnitřní potřebu