

Československá spektroskopická společnost



Bulletin

54

1987

Československá spektroskopická spol.
283

B u l l e t i n
Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 54

prosinec 1987

Z obsahu 54.čísla Bulletinu :

	str.
Zprávy ze Společnosti	2
Sekce optické atomové spektroskopie: 5.čs.konference atomové spektrometrie	4
Sekce molekulové spektroskopie :	
OS spektroskopie pevného stavu Časově rozlišená spektroskopie	6
OS elektronové spektroskopie a fotochemie Nové organické luminofory	7
Sekce speciálních spektroskopických metod :	
OS lokální elektronové mikroanalýzy Seminář "Mikroanalytický systém CamScan- -Link-Microspec"	10
OS hmotnostní spektrometrie 20.pracovní schůze odborné skupiny	11
OS rtg spektrální analýzy Kurs výpočtů ve spektrální analýze	12
OS elektronové a iontové spektroskopie Podzimní škola iontové spektroskopie	13
Komise pro standardy a referenční materiály :	
Novinky v geologických RM RVHP (Z.Valcha)	14
Referenční materiály izotopického složení RVHP (J.Dempír)	16
Soutěž mladých spektroskopiků	17
Informace	21
Nabídka publikací	22
Referát : J.Havlíček, Z.Ksandr "Od Lucretia k FT-infračervenému spektrometru"	23
Nomenklatura, symboly, jednotky a jejich užití ve spektrochemické analýze - VI	
Molekulová luminiscenční spektroskopie	31

Zpráva ze Společnosti

Ve 4. čtvrtletí 1987 se předsednictvo hlavního výboru ČSSS sešlo celkem na 6 schůzích, na kterých mimo běžnou agendu byla řešena především příprava 8.čs.spektroskopické konference. Dále se předsednictvo zabývalo kandidaturou Společnosti na uspořádání 8.konference MTAA, možností uspořádat tematický zájezd na konferenci CANAS do Toruně (PLR) v září 1988 a plněním úkolů v oblasti zahraničních styků. Byla projednána činnost Komise pro životní prostředí s cílem podpořit její aktivitu a zejména využít průřezový charakter její práce (zahrnuje aplikace z různých oblastí spektroskopie). Předsednictvo HV ČSSS vyslovalo souhlas, aby prof.Plško byl dopisovatelem JAASu (Journal of Analytical Atomic Spectroscopy). V souladu s plněním Akčního programu ČSSS na 8.PLP zahájila práci skupina, pověřená řízením prognostické činnosti Společnosti (Dr.Hájek, Dr.Horák, Dr.Musil, Ing.Vobecký, Ing.Volka, Dr.Závětová). Předsednictvo hlavního výboru dále připravilo program 44.schůze hlavního výboru ČSSS.

44.schůze hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti se konala 8.prosince 1987 na VŠCHT v Praze a řídil ji prof.Plško. Dr.Ryska, který referoval o činnosti předsednictva za uplynulé období, konstatoval, že se v roce 1987 uskutečnilo celkem 24 akcí Společnosti, na kterých bylo předneseno 378 přednášek a zúčastnilo se 1338 odborníků. Na pracovních schůzích jednotlivých odborných skupin bylo předneseno 13 přednášek zahraničních hostů. Mimořádně velký zájem byl o kursy Atomové spektrometrie a Měření vibračních spekter.

O činnosti komisí referoval Ing.Volka : Přístrojová komise zpracovala zasloupanou firemní literaturu a uspořádala seminář pro uživatele přístrojů Specord M80; Komise pro referenční materiály připravila monotematické číslo Bulletinu ČSSS; Školská komise se zabývala přípravou plánu akcí do konce pětiletky.

Hlavní výbor vzal na vědomí abdikaci Dr.Moldana z funkce vedoucího Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí.

Dr.Závětová referovala o plnění Akčního programu Společnosti : byla založena prognostická skupina, jejíž činnost je

rozčleněna podle směrů národního hospodářství; odborné skupiny atomové sekce byly zrušeny a činnost sekce je nadále řízena integrálně; Společnost se zúčastní spolupráce ve vědecko-výrobním sdružení s ČKD Praha, Škoda Plzeň a Službou výzkumu.

V oblasti zahraniční spolupráce byl konstatován nedostatek finančního krytí. Předsednictvo zpracuje seznam zahraničních akcí, na které by měli být vysláni zástupci Společnosti. Doporučuje se, aby byla vyřešena otázka zastoupení Společnosti v mezinárodních orgánech. Dříve udělená Plaketa Jana Marce Marci prof. Herzbergovi mu byla předána konsulární cestou.

Dr.Fara podal zprávu o přípravě 8.čs.spektroskopické konference : na 1.cirkulář přišlo cca 800 přihlášek; byl rozeslán 2.cirkulář a dopisy firmám; zástupci firem projevíli zájem o přednášky ve zvláštní sekci; 3.cirkulář bude rozeslán v dubnu 1988.

Byly schváleny návrhy na udělení Plakety Jana Marce Marci při příležitosti 8.čs.spektroskopické konference : Prof.Brümmer (NDR), Prof.Cardona (NSR), Prof.Dittrich (NDR), Dr.Welz (NSR), Prof.Cirák, Dr.Schneider, Dr.Fara, Ing.Hulínský a Ing.Moravec (ČSSR).

Hlavní výbor byl seznámen s odborným hodnocením soutěže mladých spektroskopiků za rok 1987 a rozhodl o udělení cen : dvě druhé ceny obdrželi Ing.Tulach a Dr.Vlčková, dvě třetí ceny obdrželi Ing.Pokorný a Ing.Uhrín a mimořádnou prémie Ing.Horálek. V soutěži o nejúspěšnější aplikaci spektroskopických metod byla udělena 1.cena Dr.Waňkové za práci "Provoz regenerace titanových anod".

Prof.Plško poděkoval Dr.Waňkové za její dlouholetou činnost ve vedení odborné skupiny rtg.spektrometrie.

V průběhu 4.čtvrtletí pracoval organizační a programový výbor 8.čs.spektroskopické konference.

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

5.čs.konference atomové spektrometrie

byla uspořádána ve spolupráci s VŠCHT Praha v Chlumě u Třeboně ve dnech 5. - 9.10.1987. Podle koncepce integrované sekce optické atomové spektroskopie ČSSS zahrnovala problematiku celé sekce, což se projevilo i v počtu účastníků, jichž bylo 172. Organizátorům se podařilo obohatit program řadou příspěvků zahraničních hostů, jak je zřejmé z následujícího přehledu vyzvaných přednášek.

R.E.Sturgeon (CND) and H.Falk (DDR) : Surface Reactivity and Concomitant Gas Phase Effects in Graphite Furnace Atomic Absorption

B.Welz, B.Radziuk and G.Schlemmer (D) : Evaluation of a Mathematical Model Based on Free Analyte Atom Redeposition on Carbon Surfaces

E.Lundberg, W.Frech, D.C.Baxter and A.Cedergren (S) : Spatially and Temporally Constant-temperature Graphite Furnace for Atomic Absorption/Emission Spectrometry

K.Dittrich (DDR) : Analytical Application of Nonthermal Excitation

T.Kántor (H) : Volatilization Studies by the Combined Furnace and Flame Sources for Analytical and Technological Utility

J.M.Mermet (F) : Qualitative Analysis in ICP Spectrochemistry

J.A.C.Broekaert (D) : The Direct Analysis of Metals and Non-conducting Powder Samples by ICP Spectrometry

E.Plško (CS) : Rýchla mnohaprvková analýza s použitím sekvenčního spektrometra s indukčně viazanou plazmou

P.Vogler (DDR) : Die Bedeutung des Carriergases für die ICP-Analytik, demonstriert an Beispielen der Geochemischen Spuren-elementanalyse

Kromě těchto plenárních přednášek světových odborníků odeznělo ještě více než 20 kratších přednášek našich i zahraničních účastníků a bylo prezentováno 44 posterů.

Přednesené příspěvky vytvořily představu o současném stavu výzkumu v optické atomové spektroskopii. Těžiště zájmu se v atomové absorpční spektrometrii přesunuje k elektrotermické atomizaci, v emisi ke spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem. Vzrůstající zájem o poslední jmenovanou techniku dokládá i počet a úroveň přednášek a posterů v této oblasti; spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem se dostává již do oblasti aplikovaného výzkumu, což při vysoké produktivitě práce je jistě žádoucí.

Úroveň všech předložených posterů byla neobvykle vysoká jak po obsahové tak i po grafické stránce a snad i delší doba jejich prezentace přispěla k tomu, že se mohla rozvinout řada užitečných diskusí.

Odborný program byl doplněn večírkem pro všechny účastníky a exkurzí do Třeboně a Českých Budějovic pro zájemce.

Ke konferenci byl připraven sborník abstrakt vyzvaných přednášek, orálních příspěvků i posterů. Omezený počet výtisku sborníku je možné dodatečně objednat v sekretariátu Společnosti.

SEKCE MOLEKULOVÉ

SPEKTROSKOPIE

OS spektroskopie pevného stavu

Časově rozlišená spektroskopie byla tématem 30. schůze odborné skupiny spektroskopie pevného stavu 4.11.1987, kterou za účasti 30 odborníků řídila Dr. Závětová.

Časově rozlišená spektroskopie (pikosekundová a nyní již i femtosekundová) se stále více uplatňuje v chemii, biologii a fyzice, zejména pak ve fyzice pevných látek. Hlavním bodem programu schůze byla přednáška RNDr. A. Pieczonkové, CSc z Fyzikálního ústavu ČSAV, která se vedle úvodní části, věnované obecným pojmům, podstatě a teoretickým základům časově rozlišené spektroskopie, zaměřila na možnosti, které tato oblast spektroskopie otevírá při studiu optických přechodů v polovodičích, především v GaAs. Přednášející názorně popsala některé významné experimenty a jejich výsledky. Vysoká odborná úroveň přednášky i její způsob prezentace vyvolaly velký zájem posluchačů i živou a zajímavou diskusi. Dále uvádíme resumé této přednášky.

A. Pieczonková, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Časově rozlišená spektroskopie a dynamika optických přechodů

Časově rozlišená spektroskopie (ČRS) je dnes jednou z velice progresivních spektroskopických metod, využívající velmi krátké (silné i slabé) optické pulsy. Silnými pulsy se v látce vybudí silná nerovnováha a její autonomní návrat k rovnováze je pak stroboskopicky měřen slabým pulsem, který následuje po prvním s určitým časovým zpožděním (odtud název časově rozlišená spektroskopie). Abychom mohli takováto měření provádět, musí procesy v látce, které se podílejí na jejím návratu k rovnováze, trvat déle než použité pulsy. U polovodičů tak přicházejí v úvahu elektron-elektronové srážky, elektron-fononová interakce, zářivá a nezářivá (Augerova) rekombinace a mnoho dalších, které závisejí na koncentraci fotogenerovaných nositelů.

Nejrychlejší jsou elektron-elektronové srážky (1 - 10 fs), pomalejší pak elektron-fononová interakce (1 - 10 ps) a nejpomalejší je zářivá a Augerova rekombinace (~ 100 ps). Studujeme-li dynamické podrobnosti některého z uvedených procesů, je nutno používat pulsů alespoň o řád kratších. Dnes jsou již

k dispozici pulsy, trvající desítky fs (rekord je 8,5 fs). Díky tak krátkým pulsům se dnes provádějí experimenty nejen typu určování relaxačních dob jednotlivých interakcí, ale sledují se i časové průběhy fázových přechodů (laser annealing), na strukturách se sleduje prostorový pohyb fotoexcitace (time of flight) a dokonce se dostáváme až k otázkám, jak vzniká nerovnovážná excitace. To je zatím úloha, která čeká jak na teoretické, tak experimentální řešení.

OS vibrační spektroskopie

uspořádala dne 17.11.1987 seminář na počest 60. narozenin Dr. Milana Horáka, CSc. Semináře, který připravil Dr. B. Strauch, se zúčastnilo 50 členů odborné skupiny.

V příštím čísle Bulletinu budou publikovány přednášky, které byly na tomto semináři předneseny.

OS elektronové spektroskopie a fotochemie

Nové organické luminofory byly tématem schůze odborné skupiny elektronové spektroskopie a fotochemie, která se konala pod vedením Ing. Nepraše dne 17.12.1987 ve VÚ organických syntéz v Pardubicích. Dvacet pět účastníků tohoto odborného stkání vyslechlo tři přednášky, jejichž resumé dále uvádíme, a po skončení programu pak diskutovalo i k další činnosti odborné skupiny.

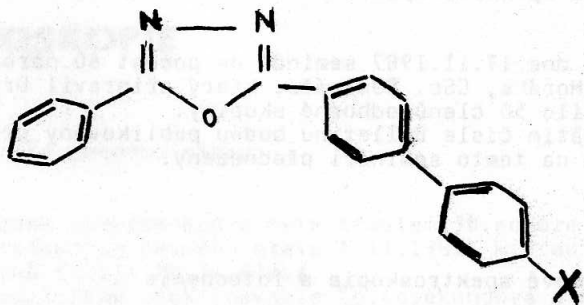
M. Nepraš, Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice: Neobvyklé fotofyzikální vlastnosti některých azosloučenin při teplotě 77 K

Zjistili jsme, že 4,4'-bis-(diethylamino)azobenzen vykazuje při teplotě 77 K v různých rozpouštědlech velice intenzivní fluorescenci ze stavu $\pi\pi^*$. V 2-metyltetrahydrofuranu je absorpční spektrum totožné s excitačním a vykazuje výraznou vibrační strukturu. Byla pozorována zrcadlová symetrie mezi absorpčním a fluorescenčním spektrem a malý Stokesův posun. Podobné spektrální charakteristiky byly pozorovány i v etanolu s tím rozdílem, že poměr intenzit jednotlivých vibronových pásů v absorpčním a excitačním spektru je jiný. To ukazuje na to, že v obou rozpouštědlech je geometrie Franck-Condonova excitovaného stavu a relaxovaného excitovaného stavu těž. Intenzivní fluorescenci jsme pozorovali i pro 4-amino-4'-diethylaminoazobenzen v etanolu. Měření v jiných rozpouštědlech je komplikováno tvorbou hydrázoforní. U čtených dalších p,p'-disubstituovaných azobenzenů jsme fluorescenci ani při 77 K nezjistili. Tuto skutečnost vysvětlujeme vlivem dvou silných elektrondonorových substituentů na pořadí singletových a tripletových $\pi\pi^*$

a $n\pi^*$ stavů. Dramatický vliv teploty na kvantový výtěžek fluorescence vysvětlujeme velice účinnou vibronickou interakcí mezi stavy $S_1\pi\pi^*$ a $S_n\pi\pi^*$ při laboratorní teplotě.

S. Luňák, Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice :
Luminiscenční vlastnosti derivátů 2-fenyl-5-(4-bifenylyl)-1,3,4-oxadiazolu (PBD)

Byl započat vývoj nových luminoforů bifluoroforního typu, kde jednou komponentou je PBD. Dosud byly syntetizovány následující látky



kde X = H (I), COCH_3 (II), COOH (III), COCl (IV), CONH_2 (V),
 COCH_2Br (VI), COC_6H_5 (VII), NO_2 (VIII), SO_2Cl (IX),
 $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (X).

Naším záměrem bylo zjistit vliv těchto elektron-akceptor-ních substituentů na fluorescenční charakteristiky a z toho vyplývající vhodnost či nevhodnost izolujících můstek (v bifluoroforu), které tyto substituenty reprezentují.

Byla měřena absorpční a fluorescenční spektra při laboratorní teplotě a fluorescenční a fosforescenční spektra při 77 K. Dále byly měřeny doby života fluorescence a byly učiněny pokusy měřit doby života fosforescence.

Výsledky ukazují, že zmíněné deriváty PBD lze rozdělit do tří skupin :

- 1) Deriváty podobné PBD (tj. III, IV, IX, X), které mají mírně batochromně (2 - 5 nm) posunuty absorpční i fluorescenční spektra a fluoreskují při laboratorní teplotě stejně intenzivně jako PBD (kvantová účinnost ~ 0.8). Krátké doby života fluorescence a vysoké kvantové výtěžky indikují fluorescence typu $\pi\pi^*$
- 2) "Čisté" karbonyly (tj. II, VII), které mají absorpci posunutou batochromně o 8 - 10 nm a při laboratorní teplotě fluoreskují nejméně 250x až 300x slaběji než PBD. Fluorescence se příliš nezesílí ani při 77 K, zato se však objeví fosforescence, značně batochromně posunutá (~ 150 nm) proti fluorescenci PBD a s dobou života asi 0.3 s. Na základě komplexního studia fosforescenčního chování, včetně polarizačních měření metodou fotoselekce, se potvrdilo, že se jedná

o fosforescenci typu $\pi\pi^*$. Prudká změna fotofyzikálního chování je vysvětlena existencí stavu T_2 typu $n\pi\pi^*$ o energii nižší než S_1 ($\pi\pi^*$) a dle El Sayedových pravidel značným zvýšením kinetické konstanty mezisystémového přechodu.

3) Látky s nejsilnějšími elektronakceptorními substituenty (tj. IV, VI, VIII), které vykazují nejbatochromněji posunutou absorpci (15 - 18 nm) a zároveň fluorescence i fosforescenci. Studium mechanismu tohoto chování není zatím dokončeno.

Z hlediska možného spojení v bifluoroforu se jak peptidický -CO-NH-, tak sulfonamidický -SO₂-NH- můstek ukazují jako vhodné, neboť minimálně ovlivňují vlastnosti PBD. Samotné látky z první skupiny jsou potenciální průmyslové luminofory, látky z druhé skupiny by bylo možno použít jako triplet-tripletové absorbéry.

R. Hrdina, Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice:
Strukturální typy organických bifluoroforů

Organickými luminofory nazýváme takové organické sloučeniny, které pod vlivem UV a viditelného světla vykazují luminiscenci. Organické bifluorofory jsou látky, které ve své molekule obsahují dva fluorofory (luminofory), schematicky znázorněno $L_1 - X - L_2$, kde X je ve smyslu konjugace elektronů izolující skupina. Takováto molekula může vykazovat buď tzv. dvojí luminiscenci, nebo může mezi L_1 a L_2 docházet k přenosu energie. Jedna část molekuly je donorem a druhá akceptorem energie. Podmínkou přenosu je, aby emisní spektrum donoru se překrývalo s absorpčním spektrem akceptoru.

V naší laboratoři syntetizujeme bifluorofory, kde izolující skupinou X je triazinový cyklus. Východí surovinou syntéz je kyanurchlorid ($\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) a aminy příslušných luminoforů (Donor-NH₂, Akceptor-NH₂). Jako akceptor byl používán benzantron, jako donory byly používány pyren, stilben, azobenzen.

Syntéza je dvoustupňová a uskutečňuje se v acetonu s 5% vody za přítomnosti NaHCO_3 . První stupeň se realizuje při teplotě 0 - 20 °C, druhý za varu rozpouštědla. Pro málo bazické aminy (např. p-aminoazobenzen) jsme jako kondenzační prostředí používali N,N-dimetylformamid.

SEKCE SPECIÁLNÍCH

SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

OS lokální elektronové mikroanalýzy

OS lokální elektronové mikroanalýzy byla ve dnech 3. - 5.11.1987 jedním ze spolupořadatelů technického semináře "Mikroanalytický systém CamScan-Link-Microspec". Seminář, organizovaný Ústavem fyziky plazmatu ČSAV a britskou firmou UniExport Instruments Ltd, byl určen všem zájemcům, kteří chtějí mít přehled o současných špičkových mikroanalytických systémech.

Na semináři byl představen systém sestávající z SEM CamScan Ser. 4 DV, ED analyzátoru Link AN 10/85, WD spektrometru Microspec WDX-2A a rtg fluorescenčního analyzátoru Link XRF 200/30, který je instalován v oddělení struktury materiálu ÚFP ČSAV.

První den semináře bylo pracovníky britských firem předneseno 5 přehledových referátů, jejichž cílem bylo seznámit účastníky semináře se specifickými rysy jednotlivých přístrojů i širokými možnostmi práce celého systému. Část odpoledního programu byla věnována krátkým sdělením s příklady aplikací uvedených přístrojů. Vedle pracovníků fy Link zde přednesl jeden příspěvek i RNDr.L.Karmazín, CSc z ÚFM ČSAV Brno o využití WD spektrometru Microspec. Odpolední zasedání bylo ukončeno diskusí ke všem předneseným přednáškám.

Druhý a třetí den bylo předvádění mikroanalytického systému v laboratořích ÚFP ČSAV po skupinách 6 - 10 účastníků v jednom 90ti minutovém bloku. Na konkrétních vzorcích byly ukázány především specifické rysy celého systému a britští specialisté zodpovídali doplňující otázky.

O seminář byl značný zájem mezi odbornou veřejností, o čemž svědčí účast téměř 90 pracovníků z celé ČSSR, PLR a BLR.

Garantem semináře byl Ing.Dr.Pavel Ehráška, DrSc.

OS hmotnostní spektrometrie

20.pracovní schůze OS hmotnostní spektrometrie se konala dne 25.11.1987 v úOCHB ČSAV v Praze za účasti 27 členů odborné skupiny. Na pořadu schůze byly organizační otázky v souvislosti s 8.čs.spektroskopickou konferencí, možnosti pořádání Školy hmotnostní spektrometrie v r.1988 a dále odborné referáty, jejichž stručná resumé dále uvádíme. Schůzi připravil a řídil vedoucí OS Dr.Ryska.

J.Schmidt, Institut für Biochemie der Pflanzen der AdW der DDR, Halle/Saale, DDR : Mass Spectral Study of Terpenoids

The comparative positive and negative ion mass spectroscopy of terpenoids was discussed. The following compounds were included : iridoid glucosides (as peracetylated derivatives), diterpenes of the scapanin type with substituents at C-1, C-5, C-6 and C-11, and triterpenes (allobetulanes, hopanes, lupanes). The mass spectral behaviour of diterpenes and triterpenes possessing the same ring AB-system was correlated. Furthermore, some aspects of the negative ion mass spectra of brassinosteroids - a new group of plant growth promoting substances - were discussed in detail.

G.Haase, Institut für Strahlenforschung und Isotopen der AdW der DDR, Leipzig, DDR : Actual Problems of the Radiochronology and the Latest Age Datings on Rock and Minerals in the Southern Part of the GDR

The first part of the lecture deals with the development of the radiochronology in this century. Besides the basic principles and the connection with modern mass spectrometers the advantages of the different methods (K/Ar, U/Pb, Rb/Sr, Sm/Nd) are obviously discussed. The demands in relation to equipment, staff and time are shown finally. In the second part a review is given about the joint geochronological investigations on granulitic and granitic rocks and several minerals of the "Sächsisches Granulitgebirge" which took place within the Subgroup "Radiogeochronology and Isotope Geochemistry" by institutes of three Socialist Countries. It is shown that rocks and minerals in this area have ages between 450 and 300 Mill.yers.

A.Baumann, Institut für Pharmakologie und Toxikologie der E.-M.-Arndt Universität Greifswald, DDR : Identification of new Metabolite of the Potent β -Blocking Drug B 24176 by Mass Spectrometry

The discovery of beta-receptor adrenergic blocking agents is one of the most outstanding results of the drug research of the last two decades. It is important for a new drug to be used clinically to be investigated for its safety on experimental animals. In this connection we investigated the biotransformation of the potent beta-adrenergic blocking drug B 24176 /DL-1-(2,4-Dichlorophenoxy)-3-(2-(3,4-dimethoxy)phenethylamino)propan-2-ol/, which has been synthesized and pharmacologically tested in the Institute of Pharmacology and Toxicology of the

E.-M.-Arndt-University Greifswald. The substance was given orally to three animal species (wistar rats, minipigs, dogs), with the urine, faeces and bile being collected separately. After isolation of 13 metabolites mostly by chromatographic methods we could identify six important compounds with the help of mass spectrometry. By all species investigated B 24176 is cleared favourably by the liver. Differences between the metabolites of the different species concerned quantity rather than quality. However, in the faeces of rats we detected a highly lipophilic metabolite, which we couldn't identify with our reference compounds. The EI mass spectrum of the metabolite contains as opposed to most other metabolites little reference to chlorine substitution. Chemical ionization helped to see the probable molpeak at m/z 425 as the M+1 peak. By means of high resolution mass spectrometry we were able to estimate the exact molecular weight and thus to exclude some possible structures. With the help of other spectroscopic methods (IR, $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy) the structure of an Oxazolidon could be favoured. This metabolite would arise from a newly metabolic pathway for betareceptor blocking drugs, which includes enzymatic as well as nonenzymatic reactions.

OS rtg spektrální analýzy

Ve dnech 12. - 16. října 1987 pořádala OS rtg. spektrální analýzy v Lipovci u Blanska "Kurs výpočtů v rtg. spektrální analýze". Kursu se zúčastnilo 54 posluchačů.

Náplní kursu bylo řešení 44 příkladů prototypových úloh, které se rtg. spektrální praxi nejčastěji vyskytují. Úlohy byly přednášejícími podrobně rozembrány a vysvětleny a ukázán postup řešení včetně numerických výsledků.

Velkým kladem kursu byla skripta (184 str.), která byla účastníkům kursu rozdána před jeho zahájením. Obsahem skript jsou vyřešené příklady z rtg. spektrální analýzy převzaté částečně z literatury (překlad knihy R. Jenkins, J.L. De Vries : Worked Examples in X-Ray Spectrometric Analysis) a doplněné vlastními příklady z praxe. Rozšíření skript o příklady z vlastní praxe se týkalo především problematiky chyb měření, otázek pozadí analytické linie a matematických metod korekce matričních efektů (intenzitní a koncentrační korekce, metoda kluzných koeficientů, Dumeckeova metoda, Crissův program základních parametrů). Zájemci o tato skripta se mohou přihlásit v sekretariátě ČSSS.

Velký zájem během kursu vzbudily také otázky týkající se problematiky recalibrace a kritického zhodnocení dodávaného firemního softwaru na základě zkušeností z jednotlivých pracovišť.

Velký přínos kursu ocenili především mladí pracovníci, pro které pevná struktura řešených otázek a konkrétních odpovědí, podložená skripty, představuje podstatnou pomoc v řešení úkolů, které jsou na ně kladeny na jejich pracovištích. Jednomyslně byl tento kurs hodnocen jako jeden z nejlepších v rámci celé činnosti odborné skupiny.

V rámci kursu se uskutečnilo tradiční seznámení s přístrojovým vybavením a řešenou problematikou na jednotlivých rtg. spektrálních pracovištích; tyto údaje spolu se seznamem účastníků kursu budou všem posluchačům po ukončení kursu zaslány.

V rámci kursu se diskutovalo i o náplni další činnosti odborné skupiny. Dr. Waňková vyzvala všechny mladé pracovníky do 35 let k aktivní účasti na Soutěži mladých spektroskopiků.

Na závěr Dr. Waňková oznámila, že odchází k 31.12.1987 po dvacetileté činnosti z vedení odborné skupiny rtg. spektrální analýzy a popřála novému vedoucímu OS Ing. P. Roubíčkovi hodně úspěchů a hlavně dobrou spolupráci a pomoc všech členů odborné skupiny.

OS elektronové a iontové spektroskopie

Ve dnech 5. - 9.10.1987 se ve školícím středisku n.p. Škoda Plzeň v Přimdě konala podzimní škola iontové spektroskopie a příbuzných metod. Iniciátorem byla a odbornou stránku zajišťovala OS elektronové a iontové spektroskopie Čs. spektroskopické společnosti, organizační stránku převzala odbočka VTS Škoda - Plzeň.

Bylo předneseno 13 vyžádaných referátů a 3 kratší přihlášené příspěvky; přednášeli odborníci z vysokých škol, ČSAV i z průmyslu. Velká pozornost byla věnována hmotnostní spektroskopii sekundárních iontů (SIMS). Byly podrobně probrány fyzikální základy interakce iontů s pevnou látkou, mechanismus ionizace, experimentální metodika i některé důležité aplikace (ve strojírenství, v mikroelektronice, ve výzkumu heterogenní katalýzy). Další skupina referátů byla věnována metodám založeným na měření energetického rozdělení iontů rozptýlených pevnou látkou (Rutherfordovu rozptylu - RBS, kanálování iontů, měření iontů, které přejaly energii od primárních iontů - metoda P-ERDA) a měření rentgenového záření buzeného ionty (metoda PIXE). Do programu byly dále zařazeny přednášky o iontovém projektoru a iontové implantaci. V závěru byly probrány některé otázky vakuové techniky a technologie, které hrají důležitou úlohu při práci s iontovými svazky (základní technologické otázky získávání a měření nízkých tlaků a otázky složení zbytkové atmosféry a jeho změn).

Velmi potěšující okolností byla živá diskuse po všech přednesených referátech, která svědčila o hlubokém zájmu o problematiku. Tento zájem se udržel po celou dobu školy a vytvořil velmi příjemnou a skutečně pracovní atmosféru. Příznivým faktem byla účast poměrně velkého procenta mladých pracovníků. Celkový počet účastníků (přes 40) byl omezen kapacitou ubytovacího zařízení (původně zamýšlené umístění v zámku Žinkovy bohužel nebylo možné pro havárii na ústředním topení).

Účastníci obdrželi při zahájení sborník s textem většiny referátů (182 stran), což též přispělo k efektivitě této školy.

KOMISE

Komise pro standardy a refereční materiály

Z. Valcha, Ústav nerostných surovin, Kutná Hora :
Novinky v geologických RM RVHP

V Bulletinu 43/1984, str. 20-25 byla uveřejněna informace o geologických referenčních materiálech (RM). V tabulce citované informace je uveden podrobný přehled o RM RVHP (včetně jejich stavu - rozpracovanosti), připravených v rámci Stálé komise RVHP pro spolupráci v oblasti geologie. Na každý RM této akce byla vypracovávána norma RVHP (ST SEV) a odpovídající čs. oborová norma (ON). Závěrem roku 1986 rozhodla Stálá komise RVHP pro spolupráci v oblasti normalizace nevydávat napříště na RM normy RVHP, ale osvědčení (svidětelstvo), stávající normy při prověrkách zrušit a nahradit osvědčeními.

Ve stavu rozpracovanosti RM došlo od května 1984 k těmto změnám :

1. Na jílovitou břidlici TB-2 (NDR) byla vyhlášena norma RVHP 4329-84.
2. Na křemelinu KB (ČSSR) byla vyhlášena norma RVHP 4328-84 a čs. ON 01 2932.
3. Na olověno-zinkovou rudu OCrO (BLR) byla vyhlášena norma RVHP 5747-86.
4. Na vápenec KH-3 (NDR) byla vyhlášena norma RVHP 5362-85 a čs. ON 01 2940.
5. Na měděno-molybdenovou rudu CuMo (MoLR) byla vyhlášena norma RVHP 5748-86.
6. Na ilmenit-magnetitovou rudu IMJ (PLR) byla vyhlášena norma RVHP 5363-85 a čs. ON 01 2941.
7. Na anortozit AnK (PLR) byla vyhlášena norma RVHP 5364-85 a čs. ON 01 2942.
8. Na granitoid 2B (SSSR) byla vyhlášena norma RVHP 5749-86.
9. Na aragonit AK (ČSSR) byla vyhlášena norma RVHP 5365-85.
10. Na apatitovou rudu AR - nikoli tedy "apatit" (SSSR) byla vyhlášena norma RVHP 5750-86.

11. Na granit (žulu) SG-3 (SSSR) byla vyhlášena norma RVHP 5751-86.
12. Na živec sodno-draselný ZK (ČSSR) po vypracování 2.návrhu normy RVHP se připravuje návrh osvědčení.

Nově byly do plánu zařazeny RM :

Název	Označení	Země výrobce	Současný stav
Laterit	L-1	Kuba	1.návrh normy RVHP, příprava osvědčení
Metasomatit	TH	MLR	Závěr analytického hodnocení
Měděná (polymetalická) ruda se stanovením rhenia a stříbra		SSSR	Analytické hodnocení
Železo-manganové konkrece	EMK	NDR	Analytické hodnocení
Ruda vzácných zemin (Vietnam)	TRV	ČSSR	Analytické hodnocení
Měděná ruda z vulkanických formací	MrČ	BLR	Analytické hodnocení
Baryt	BaB	PLR	Analytické hodnocení
Křemeno-muskovitová hornina s vyšším obsahem beryllia, lithia a rubidia		SSSR	Analytické hodnocení
Wolframo-molybdenová ruda		MoLR	V plánu
Metalometrie I	M I	ČSSR	Analytické hodnocení
Nikl-serpentinová ruda		Kuba	V plánu
Metalometrie II	M II	ČSSR	V plánu
Stříbrno-polymetalická ruda		MoLR	V plánu
Wolframová ruda		BLR	V plánu

Zrušeny byly RM polských kamenných solí S 1 a S 2.

J. Dempír, Ústav nerostných surovin, Kutná Hora :
Referenční materiály izotopického složení RVHP

Ve Stálé komisi RVHP pro spolupráci v oblasti geologie byly připraveny 4 referenční materiály izotopického složení.

Jedná se o karbonáty, v nichž byly atestovány hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) a $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) v promilech.

Referenční materiál	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
1. Mramor koelginský MSA 7 (SSSR)	+ 2,21	+ 21,84
2. Reagens CaCO_3 MSA 8 (SSSR)	- 31,46	+ 16,04
3. Magnezit Košice MK (ČSSR)	- 1,10	+ 15,89
4. Aragonit K.Vary AK (ČSSR)	+ 2,47	+ 12,36

Analýz se zúčastnilo kolem 10 laboratoří členských zemí RVHP, z toho 2 laboratoře z ČSSR s dobrými výsledky.

Specialisté z hmotnostní spektrometrie z SSSR připravili pro další etapu prací tyto referenční materiály (v závorce je uvedena přibližná hodnota delta prvku, která má být stanovena):

1. Křemen ($\delta^{18}\text{O} = +11,0 \pm 1 \text{ ‰}$)
2. Pyrit ($\delta^{34}\text{S} = +1,5 \pm 1 \text{ ‰}$)
3. Karbonatit ($\delta^{13}\text{C} = -7 \pm 1 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +7 \pm 1 \text{ ‰}$)

Dále byly připraveny dva materiály pro určení stáří metodou K-Ar.

4. Biotit; minerál je zmenšen na velikost částic 2 až 4 mm. Obsah K < 8,0 %, $\text{Ar}_{\text{rad}} \approx 102 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$. Stáří asi 300 milionů let.
5. Muskovit; zmenšení na částice 2 až 4 mm. Obsah K $\sim 8,5$ %, $\text{Ar}_{\text{rad}} \approx 90 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$, stáří asi 180 milionů let.

Obracíme se k našim specialistům z hmotnostní spektrometrie s prosbou, aby se zúčastnili analýz nově navržených referenčních materiálů. Práce mohou být honorovány. Zájemci hlase se na adrese : Ing. Josef Dempír, CSc, Ústav nerostných surovin, 284 03 Kutná Hora-Sedlec; telefon (0327) 61234.

SOUTĚŽ MLADÝCH SPEKTROSKOPIKŮ

Přinášíme stručná resumé prací oceněných v soutěži mladých spektroskopiků. Věříme, že v řadě případů mohou uvedené výsledky vzbudit zájem i u starších spektroskopiků a tím potvrdit účelnost a užitečnost této soutěže.

I. Mach, Výzkumná základna polygrafického průmyslu, Praha: Laserová záblesková fotolýza. Aparatura pro detekci excitovaných stavů molekul a reakčních meziproductů s mikrosekundovým rozlišením.

Popisovaná aparatura, která byla zkonstruována v Ústavu anorganické chemie ČSAV, umožňuje sledovat meziproducty a excitované stavy molekul včetně jejich relaxačních procesů a absorpčních spekter. K tomu byla použita moderní metodika laserové zábleskové fotolýzy ("flashová" fotolýza) v transverzálním uspořádání laserové excitující emise vzhledem k záření analytického světelného zdroje pro spektrofotometrii.

Předností popsané aparatury je její jednoduchost a skutečnost, že všechny použité součásti byly zabezpečeny od tuzemských dodavatelů nebo ze zemí RVHP. Její nevýhodou je omezené časové rozlišení, které však vyhovuje pro většinu T - T přechodů sensitizerujících barviv v běžných rozpouštědlech. V důsledku částečného zahlcování se odezva fotonásobiče prodlužuje o zlomky mikrosekund, a tím dochází k nežádoucímu zkreslení velmi rychlých dějů, kratších než 1 / μs . Dalším snížením intenzity analytického paprsku by užitečný signál ještě poklesl, ale hladina šumu by se příliš nezměnila. K dalšímu zlepšení parametrů aparatury povede náhrada kontinuálního analytického zdroje za zábleskový.

M. Matyáš, Fyzikální ústav UK, Praha : Studium hlubokých hladin defektů ve strukturách GaP v návaznosti na studium degradace mikroelektronických součástek.

Práce představuje v souhrnu systematické studium degradace zelených elektroluminiscenčních diod (fosfid galitý legovaný dusíkem - GaP : N). Dominantním měřením byla spektroskopie hlubokých hladin (deep level transient spectroscopy - DLTS). Změny způsobené degradací byly dále detegovány měřením vyzářeného výkonu a charakteristik C-V a V-A.

Bylo naměřeno 13 hlubokých hladin v zakázaném pásu. U hladiny $E_C - 0,45 \text{ eV}$ byla určena absolutní energie. Dále bylo zjištěno, že pět hladin ($E_C - 0,52 \text{ eV}$, $E_C - 0,74 \text{ eV}$, $E_C - 0,82 \text{ eV}$, $E_V + 0,39 \text{ eV}$, $E_V + 0,31 \text{ eV}$) způsobuje degradaci zelených GaP : N diod. Byla rozvinuta teorie tzv. rozprostřených poruch (extended defects) a výsledků bylo využito při studiu naměřených hladin. Na základě naměřených změn byly interpretovány mechanismy degradace jako difuze vakancí a určeny aktivační energie tvorby některých nezářivých center (hladiny $E_C - 0,74 \text{ eV}$ a $E_C - 0,82 \text{ eV}$).

Studium degradace bylo prováděno na souboru diod dodaných z vývojového oddělení k.p. Tesla Vrchlabí. Na základě měření, zejména DLTS, je možno charakterizovat kvalitu připravené struktury. Dosažené výsledky ukazují, že metody DLTS lze účelně a operativně využít v mezioperační kontrole při výrobě diod.

Způsob interpretace mechanismů degradace vypracovaný pro jednoduché struktury může být dále použit pro výklad degradace složitějších struktur, např. laserů.

B.Vlčková, Přírodovědecká fakulta UK, Praha : Studium kovových komplexů infračervenou a Ramanovou spektroskopií.

Práce aplikují v zásadě nový přístup k řešení vibračního problému komplexů chelátového typu na případ bis acetylacetonátových komplexů : jednak planárních $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a $\text{Pd}(\text{acac})_2$, jednak $\text{VO}(\text{acac})_2$ s lomeným uspořádáním acetylacetonátových kruhů v molekule. Tyto komplexy představují jak průmyslově významné katalyzátory, tak chemicky neobyčejně zajímavé modelové systémy (axiální interakce, tři možné způsoby koordinace ligandu a další).

Úplná interpretace vibračních spekter molekul uvedených komplexů vychází z kompletního souboru experimentálních dat : IČ a Ramanových spekter měřených v pevné fázi i v roztoku a polarizačních měření, a dále z teoretického modelu vytvořeného na základě v literatuře dosud neuváděného jevu, který je v těchto pracích nazván "izolačním efektem těžkého centrálního atomu".

Izolační efekt těžkého centrálního atomu zabraňuje vzájemné vibrační interakci obou ligandů v bis(acetylacetonátovém) komplexu, což se u planárních centrosymetrických komplexů $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a $\text{Pd}(\text{acac})_2$ projevuje porušením vylučovacího pravidla IČ/Raman. Pro interpretaci vibračních spekter komplexů $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a $\text{Pd}(\text{acac})_2$ byl proto navržen zjednodušený 11-ti částicový model molekuly komplexu zahrnující celý MO_4 skelet, avšak pouze jeden koordinovaný ligand. Na základě tohoto modelu byly přiřazeny všechny pásy pozorované v IČ a Ramanových spektrech komplexů.

Obdobného redukováného modelu bylo s úspěchem použito i pro lomenou molekulu komplexu $\text{VO}(\text{acac})_2$. Tak bylo prokázáno, že pozorovaný efekt se neomezuje jen na planární komplexy a nemůže být tedy způsoben inverzním spřažením oscilátorů.

Izolační efekt těžkého centrálního atomu lze předpokládat u komplexů, kde rozdíl mezi hmotností centrálního atomu a všech atomů ligandu je velký a vazba kov - ligand poměrně slabá. Obzvláště pozoruhodná je však jeho existence u komplexů chelátového typu.

L.Tulach, Monokrystaly, Turnov : Hluboká radiační centra v křemíku studovaná metodou DLTS.

Pro studium hlubokých radiačních center v zonálním křemíku typu N byla použita metoda DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy - přechodová spektroskopie hlubokých úrovní). Tato metoda byla vypracována v r. 1974 D.V.Langem a je v současné době považována za nejcitlivější metodu používanou pro stanovení přítomnosti hlubokých center v polovodičových strukturách. Pomocí této metody lze detegovat přítomnost hlubokých center s koncentrací až o téměř 8 řádů menší než činí v proměřovaných vzorcích koncentrace mělkých center - citlivost námi použité aparatury dovoluje detegovat centra s koncentrací o 4 řády menší, než je

koncentrace mělkých příměsí. Pomocí této metody lze získat řadu základních informací o jednotlivých centrech, jakými je údaj o jejich koncentraci a hodnotě aktivační energie center, o teplotní závislosti tepelných emisí (případných záchytných) rychlostí, o efektivním záchytném průřezu jednotlivých center aj.

Vzhledem k tomu, že tvorba radiačních center v polovodičovém materiálu závisí jak na jeho základních parametrech, jakými je přítomnost příměsí, dislokací apod., tak na druhu záření a podmínkách ozařování (dávka, energie a intenzita použitého záření, teplota atd.), přistoupili jsme ke studiu těchto center v křemíkovém materiálu používaném v ČKD Polovodiče při výrobě určitých typů výkonových součástek ozařeném svazky vysokoenergetických neutronů (^{252}Cf), elektronů (4,2 MeV) a kvant γ (^{60}Co). Byly získány základní údaje o pozorovaných radiačních centrech, stanoveny rozdílly ve spektrech těchto radiačních poruch vzniklých ozařením jednotlivými druhy záření a byla provedena diskuse původu těchto hladin a porovnání s publikovanými výsledky jiných autorů.

J.Pokorný, Ústav experimentálnej biológie a ekológie CBEV SAV, Bratislava : Štúdium vplyvu xenobiótík na biomembrány pomocou NMR spektroskopie

Živé organizmy v znečistenom životnom prostredí sú vystavené súčasnému účinku rôznych xenobiótík (priemyselné prachy - obsahujú toxické kovy, herbicídy, tenzidy apod.). Ako prvé do kontaktu so xenobiótikami prichádzajú bunkové biomembrány, na ktoré je vizané množstvo pre život dôležitých funkcií. Analyzovať pôsobenie xenobiótík na biomembrány v podmienkach in vivo je prakticky nemožné. Riešením je nahradiť v experimentoch biomembrány modelovými membránami - lipozómami.

Pomocou NMR spektroskopie sme sledovali účinok iónov kovov na fosfolipidové lipozómy. Zistili sme, že ióny tzv. rizikových kovov Ag^+ a Vd^{2+} , na rozdiel od biogénnych iónov kovov Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , rozrušujú hydratačný obal fosfátovej skupiny fosfolipidov. Tento poznatok vysvetľuje jednu z príčin toxicity rizikových kovov na membránovej úrovni. Ďalej sme zistili, že herbicíd Sensor 70 WP, tenzid Tween 20, bakteriálny toxín syringotoxín uľahčujú transport iónov kovov cez lipozómy, čo upozorňuje na existenciu látok v znečistenom životnom prostredí, ktoré okrem svojho špecifického toxického účinku môžu aj týmto spôsobom zosilňovať toxické pôsobenie kovov. S touto možnosťou treba počítať pri posudzovaní rizika spojeného s akumuláciou škodlivín tohto druhu v životnom prostredí.

D.Uhrín, Chemický ústav CCHV SAV, Bratislava : Riešenie štruktúry prírodných látok pomocou NMR spektroskopie

V predloženom súbore prác sa rieši štruktúra štyroch alkaloidov izolovaných z rastlinného materiálu a jedného antibiotika izolovaného z kultúry *Penicillium vermiculatum*. Ide o látku s molekulovou hmotnosťou od 300 do 700 g/mol. NMR spektroskopie predstavuje v súčasnosti efektívnu metódu riešenia štruktúry takýchto stredne veľkých molekúl. V práci boli využité nové viacimpulzné metódy NMR spektroskopie (DEPT, dvojrozmerný homo- a

heterokorelovaný experiment, selektivny INEPT, selektivny 2D-J-rozlišený experiment). Ukazuje sa, že cenné informácie o štruktúre molekuly môžu popri najčastejšie využívaných interakčných konštantách vodík-vodík poskytnúť aj interakcie ďalekého dosahu vodík-uhlík. Meranie resp. určovanie prítomnosti tohto typu interakčných konštant je podstatne menej náročné na množstvo látky a prístrojový čas ako detekcia ďalšieho typu interakčných konštant uhlík-uhlík. Obe metódy môžu pritom poskytnúť ekvivalentné informácie o štruktúre látky. Typickým príkladom je riešenie štruktúry vermistatínu, antibiotika izolovaného z *Penicillium vermiculatum* (J.Fuska, D.Uhrín, B.Proksa, Z.Votický and J.Rupeltdt: *J.Antibiotics* 39,(11), 1605 (1986).

J.Horálek, Výzkumný ústav syntetických pryskyřic a laků, Pardubice : Průmyslová aplikace infračervené spektroskopie pro kvantitativní stanovení produktů adice primárních aminů na akrylátů a vytvrzování epoxidových pryskyřic

Práce jsou vedeny ve směru využití IČ spektroskopie pro řešení technologicky významných úkolů v oblasti fenologických, epoxidových a akrylátových pryskyřic. Využití IČ spektroskopie je zaměřeno na :

a) Studium kinetiky adiční reakce aminu s dvojnou vazbou akrylátu při vytvrzování epoxidových pryskyřic, obsahujících akrylátů jako flexibilizační složku. Aminové tvrdidlo reaguje především svými primárními aminoskupinami s dvojnou vazbou, k čemuž je nutno přihlídnout při stanovení poměru epoxidové pryskyřice - tvrdidlo.

b) Sledování průběhu dílčích reakcí při tepelném vytvrzování fenolického novolaku ve směsi s epoxidovou pryskyřicí za přítomnosti hehamethylentetraminu. Závěry byly doporučeny k využití při volbě technologie přípravy pojiv pro brusné nástroje na této bázi.

c) Stanovení o- a p- substituce ve fenolových a epoxidovaných fenolových novolacích. Navržená metoda umožňuje spolu s hodnocením konečného produktu usměrňovat technologický proces jejich přípravy. Ze známého obsahu o- substituce je možno usuzovat na způsob přípravy pryskyřice a popřípadě i na typ použitého katalyzátoru.

d) Sledování průběhu vytvrzování epoxidové pryskyřice ve směsi s dibutylmaleinátém za přítomnosti technického diethylenetriaminu jako tvrdidla. Vedle adice aminových skupin na epoxidovou skupinu a na dvojnou vazbu probíhá současně i aminolýza esteru. Stupeň aminolýzy lze snížit takovým omezením přídatku tvrdidla, které neovlivní mechanické vlastnosti produktu.

Výsledky jednak vysvětlují reakční mechanismy sledovaných reakcí, jednak slouží jako podklad pro další technologický výzkum.

REFERAT INFORMACE

Uživatelům tiskáren k počítačům

nabízí užitečnou službu Druchema Zbuzany. Vypsanou barvicí pásku vymění za novou, čímž uživateli ušetří starosti s obstaráváním nové kasety z dovozu. K výměně postačí zaslat vypsanou kasetu (nepoškozenou, nerozebranou) spolu s objednávkou na výměnu barvicí pásky na adresu

DRUCHEMA Zbuzany
závod 20
Zbuzany 28
252 25 Jinočany

Výměna pásky v jedné kasetě stojí přibližně 150.- Kčs. Případné dotazy ochotně zodpoví s.Křížková na pražském telefonním čísle 52 86 00 nebo 52 85 04.

Lis a lisovací zařízení k přípravě KBr tablet

pro IR spektroskopii odkoupí nebo pronajme (i jednotlivě) OKB FN Motol.

Nabídky adresujte laskavě na

Ing.M.Neumann, Ing.L.Šprongl
odd.klinické biochemie
fakultní nemocnice Motol
V úvalu 84
150 18 Praha 5

(tel. 524141, 525151, linka 2500 nebo 2496).

NABÍDKA PUBLIKACÍ

V sekretariátě Čs. spektroskopické společnosti je možno objednat :

Skripta AAS - Vybrané metody analytické atomové spektroskopie (42,- Kčs)

Sborník abstrakt z 8.čs. spektroskopické konference (České Budějovice 1988) (40,- Kčs)

Sborník abstrakt z Konference IAA 87 (67,- Kčs)

Vyřešené příklady z RTG spektroskopie (186,- Kčs)

Sborník ze semináře o RTG mikroanalýze a REM (Poljanka 1986) (215,- Kčs)

REFERÁT

J. Havlíček, Z. Ksandr : Od Lucretia k FT-infračervenému spektrometru

Hypotézu o spojitosti záření a tepla, dnešními slovy řečeno, o existenci infračerveného záření, vyslovil již Lucretius. Tato spojitost byla experimentálně potvrzena až v r. 1686 Mariottem [1], který použil konkávního kovového zrcadla a teplo generované fokusováním paprsků odfiltroval skleněnou deskou.

Skutečný počátek infračervené spektroskopie lze datovat rokem 1757, ve kterém Holanďan F.W.Herschel [2] zkonstruoval reflexní teleskop a začal studovat vztah mezi teplem a slunečním spektrem.

Vlastní experiment byl proveden v r. 1800. Do slunečního spektra, vytvořeného skleněným hranolem, vložil tepelné detektory, skleněné rtuťové teploměry se začerněným sklem. Jeden byl umístěn ve světelném paprsku a druhý v neosvětleném prostoru. Když byl teploměr umístěn ve fialové oblasti spektra, ukazoval o dva stupně vyšší teplotu než kontrolní teploměr. Rozdíl se zvýšil až o 7 °C, když byl teploměr umístěn do červené oblasti spektra. Při posunu teploměru za červenou hranici viditelného spektra došlo k dalšímu nárůstu teploty o 2 °C. Tento jev ověřil existenci tepelného záření.

V roce 1822 T. Seebeck [3] objevil termoelektrický jev, zkonstruoval termočlánky z různých kovů a určil termoelektrickou řadu. Výhodnost těchto termočlánků pro měření tepelného záření byla potvrzena L. Nobili [4]. (Používal senzitivní galvanometr, který potlačoval vliv zemského magnetického pole.)

Dalším významným krokem v infračervené spektroskopii byl vývoj efektivnějšího detektoru. A.F. Swawberg [5] v roce 1851 při práci s Wheatstonovým můstkem zjistil, že změny v elektrickém odporu můstku by mohly nahradit klasický termočlánek. V roce 1881 pak zkonstruoval S.P. Langley [6] na tomto principu bolometr, který byl schopen zaznamenat změnu teploty 10^{-5} °C během 1s s 1% chybou. Jako první též použil mřížky ve funkci disperzního prvku, i když tato možnost už byla známa ze spektroskopie ve viditelné oblasti. Dalším jeho významným příspěvkem v historii infračervené spektroskopie byl první automatický záznam spektra ve formě závislosti intenzity záření na vlnové

délce a na úhlu otočení hranolu - tzn. bolograf, který umožnil použití mřížky. Otázkami disperze optických materiálů se v letech 1894 - 1908 zabývaly dvě výzkumné skupiny v Německu. Až do roku 1930 byly veškeré materiály, ze kterých se vyráběly hranoly, z přírodních zdrojů. Prvním uměle vyrobeným materiálem byl uměle pěstovaný krystal KBr v roce 1930 [7].

Na počátku vývoje IČ spektroskopie, jak teoretické tak experimentální, stáli fyzikové, kteří neměli tušení o jejich perspektivách v chemické analýze. První zmínka je spojena se jménem W. Abney, který je spíše znám jako objevitel moderní fotografie [8].

A. Hilger [9] s použitím prismového spektrometru proměřil 46 organických kapalin a tabeloval jejich spektra v závislosti na vlnové délce.

V roce 1892 W. H. Julius [10] zaznamenal spektra 20 organických sloučenin až do vlnočtu 1000 cm^{-1} . Ve všech sloučeninách obsahujících $-\text{CH}_3$ skupinu pozoroval absorpční pás 2898 cm^{-1} a

učinil tak všeobecný závěr, že charakter spektra určuje vnitřní struktura molekuly. A tak se na přelomu našeho století potvrdila Abneyho předpověď o spektroskopii jako analytické metodě.

Další osobnost, která přispěla k rozvoji infračervené spektroskopie, je W. W. Coblentz [10], který sestrojil menší přístroj, kde byl hranol a teleskop fixován a spektrum se získávalo rotací zdroje záření kolem osy hranolu. Toto zařízení umožňovalo měření do 667 cm^{-1} . Původně byl Coblentzův zájem o organická spektra motivován snahou ověřit tzv. Kundtův zákon, který se snažil dát do závislosti polohu absorpčního pásu s molekulovou hmotností sloučeniny. Brzy se však ukázalo, že molekulární hmotnost sama o sobě nemá s absorpčním spektrem nic společného. Dále zjistil, že rovněž absolutní konfigurace molekuly nemá na spektrum vliv. Pochopil však souvislost mezi strukturálními jednotkami a charakteristickými pásy ve spektru.

V roce 1914 Bjerrum [11] rozšířil svou teorii o molekulových silách na polyatomické molekuly. Atomy považoval za hmotné body spojené vazebnými silami a kmitající podle harmonického Hookova zákona. Další autoři zavedli do teorie infračervené spektroskopie předpoklad symetrie (J. C. Brester) v roce 1924 [12], teorii grup (E. Wigner) v roce 1930 [13], která měla umožnit klasifikaci vibrací. Autoři D. M. Dennison, J. Rosenthal [14] rozvinuli koordinační vibrační analýzu, která za předpokladu známé geometrie, atomové hmotnosti a meziatomových sil sloučeniny umožnila předvídat vibrační frekvence polyatomických molekul. V praxi však mohla být silová pole v molekule odhadnuta jen přibližně a navíc výpočet byl tak zdlouhavý, že jej v této předpočítačové éře nebylo možné běžně provádět. Proto koordinační analýza byla aplikována jen na menších sloučeninách a 12 atomů benzenového jádra představovalo horní hranici složitosti.

Ve 30. letech vznikla ve Velké Británii dvě význačná centra infračervené spektroskopie, a to na univerzitách v Cambridge a v Oxfordu. B. M. Sutherland, který vedl Cambridgskou skupinu, se nezabýval studiem velkého množství složitých látek, ale soustředil se spíše na jednoduché plyny [15 - 17]. Při práci se složitými sloučeninami volil uváženě objekty svého studia a tak on i jeho žáci významně přispěli k interpretaci spekter uhlovodíků a identifikaci uhlovodíkových můstků.

Vedoucí výzkumné skupiny na universitě v Oxfordu byl H. W. Thomson. Jeho dřívější zájem o chemickou kinetiku se projevil i v jeho pozdější práci, ve které se pokusil koordinovat chemickou reaktivitu (vyjádřenou pomocí rychlostní a rovnovážné konstanty) a pozici a intenzitu infračerveného pásu. Vztahy mezi pozicí absorpčních pásů, vlnovou délkou nebo frekvencí a jinými fyzikálními vlastnostmi látek byly zaznamenány již dříve R. H. Gillettem [18] a M. St. C. Flettem [19, 20].

Ve Spojených státech se analýza funkčních skupin pomocí infračervené spektroskopie rozvinula na Michiganské univerzitě v laboratoři H. M. Randalla [21]. V období před druhou světovou válkou byl její přínos převážně v oblasti přístrojové. V roce 1931 Randall sestrojil hranolový spektrometr s fotografickým záznamem. Hranol měl vyhřívané podstavné destičky, čímž bylo do značné míry eliminováno jeho zamlžování atmosférickou vlhkostí. Zkonstruoval rovněž mřížkový spektrometr, který doplnil o hranol z KBr, který byl umístěn pod mřížkou. Toto uspořádání řešilo určité problémy s oddělováním jednotlivých řádů spektra.

Od počátku 30. let nelze vykládat historii infračervené a Ramanovy spektroskopie odděleně. Z teoretického hlediska mají obě metody mnoho společného. V experimentální oblasti se střídala období společného rozvoje obou metod s obdobími, ve kterém se jedna nebo druhá uplatňovala v analytické praxi více. Většinou však převažovala infračervená spektroskopie.

V roce 1923 rakouský kvantový fyzik A. Smekal [22] teoreticky předpověděl rozptyl monochromatického záření se změnou frekvence. První experimentální pozorování tohoto jevu bylo uveřejněno v práci z r. 1928; jejími autory byli Indové C. V. Raman a K. S. Krishnan [23]. Nezávisle v témže roce provedli obdobná pozorování G. Landsberg a L. Mandelštam [24] v Sovětském svazu. V prvních experimentech Raman a Krishnan použili filtrované sluneční světlo jako zdroj záření a detegovali Ramanovy linie asi 60ti kapalin a plynů. Ve světě se vžilo označení tohoto jevu jako Ramanův efekt, přestože se v prvních sovětských pracích používalo termínu kombinovaný světelný efekt. Na rozdíl od infračervených, Ramanova spektra bylo možno měřit na relativně jednoduchém zařízení, a proto byla na konci 30. let Ramanova spektra mnohem lépe zkatologizována.

Studium molekulární struktury spektroskopickými metodami se též brzy rozvinulo v Japonsku [25], kde vědci zvolili odlišný přístup než jejich současníci v Americe a v Evropě. Zatímco západní způsob spočíval v rozšiřování pozorování směrem od viditelné do infračervené oblasti, Japonci se dostali ke střední infračervené oblasti přes studium elektrostatického pole ve směru radiových vln. Jejich práce se zabývaly normální koordinační analýzou aplikovanou na složité molekuly a přispěly rovněž ke studiu rotační izomerie.

Koncem 30. let se zvětšil podíl vibrační spektroskopie jak ve výzkumu, medicíně, tak i v průmyslu. Do té doby si každá laboratoř konstruovala svůj vlastní spektrometr. To si vyžádalo výrobu jednoduchých zařízení, standardizaci měřicí techniky a výcvik techniků, kteří byli schopni provádět měření. Vzrůstající zájem o aplikovanou infračervenou spektroskopii se projevil ve druhé světové válce a zvláště v jejích posledních letech. Ale již v roce 1936 R. B. Barmes a V. Z. Williams [26, 27] ze Stamfordových laboratoří postavili průmyslový infračervený spektrometr. V roce 1949 Lecomte [28] odhadl, že počet spektrometrů

pracujících v USA se zvýšil z 15ti v roce 1938 na více než 500 v roce 1947. V Evropě byla infračervená spektroskopie před válkou používána v průmyslu ve společnosti I.G.Farben.

V roce 1944 se objevil jeden z prvních šesti přístrojů vyrobených firmou Perkin-Elmer. Byl to model 12 A [29], který měl hranol z NaCl, jako zdroj byl globar a detektorem byl jednoduchý termočlánek. V přístroji nebyl zapisovač, který k němu instalovali Barnes a Williams. Stejnoseměrný signál byl veden do zrcadlového galvanometru, odražený paprsek byl zaostřen na sekundární mřížku před fotobuňkou, jejíž výstup byl veden na druhý zrcadlový galvanometr. Tento optický systém byl vyvinut Barnesem a Matossim [30].

Po roce 1940 byly prodávány komerčně vyráběné přístroje vybavené zapisovacím systémem. Mnohem dříve však v Anglii společnost Adam Hilger zavedla model D-83 [31]. Pro dané rozsahy používala hranoly z křemene, fluoritu, soli a sylvínu. Použila Nernstův vláknový zdroj a Paschenův typ zrcadlového galvanometru.

Po druhé světové válce v USA vyráběly infračervené spektrometry firmy Perkin-Elmer a National Technical Laboratories (později Beckman Instruments). Rovněž firma Baird Associates nabízel infračervený spektrometr se širokým použitím. Ve Velké Británii pokračovala firma Adam Hilger a v NDR firma Carl Zeiss Jena začala vyrábět spektrometr UR-10, který byl používán v mnoha socialistických zemích.

První komerčně vyráběné přístroje měly jednopaprskový systém s Golayovým termočlánekem jako detektorem a souřadnicový zapisovač. Měly zabudovány různé druhy systémů (mechanických nebo elektrických) na linearizaci měřítka vlnové délky a na vyrovnávání nulové linie. Mnohé byly uzpůsobeny pro práci se suchým vzduchem nebo dusíkem a přístroje British Unicam, které se objevily na trhu, byly evakuovány.

Druhá generace přístrojů měla dvoupaprskovou optiku za použití optického rozdělovacího servosystému. To odstranilo nutnost přísné linearity detektoru, který zde slouží pouze k měření rozdílu energie paprsku měrného a srovnávacího. V roce 1950 začal být hranol nahrazován mřížkami s použitím KBr hranolu nebo filtru pro hrubou separaci světelného toku.

V roce 1950 se rovněž objevila nutnost koordinovat rozptýlené zájmy infračervených spektroskopistů jak v průmyslu, tak i výzkumu. V USA to vedlo k založení Coblentzovy společnosti.

Koncem 50.let došlo k velkému rozšíření nových poznatků v této oblasti spektroskopie. Základní vývojové prvky od roku 1960 lze shrnout do následujících bodů :

- zápis digitálních dat nejprve na papír, později na magneticou pásku nebo disk
- omezení počtu dat za použití počítačů
- interferometrické techniky pro měření infračervených spekter
- použití laseru jako zdroje pro vysoké rozlišení infračervené spektroskopie plynů.

V 60.letech se začaly objevovat principiálně nové infračervené spektrometry na bázi interferometru. Interferometr objevil už v roce 1891 Michelson [32], ale dobře rozložený interferogram byl změřen až o 20 let později Rubensem [33]. Avšak matematická operace - Fourierova transformace (FT), která umožňuje převod interferogramu ve srozumitelné spektrum, nebyla prakticky použitelná až do roku 1949.

První, kdo provedl FT byl v roce 1959 Fellgett [34]. Výpočty však trvaly mnoho hodin a to bylo důvodem jejího malého využití. Teprve když Cooley a Tukey [35] v experimentální technice v roce 1965 objevili algoritmus rychlé FT, obnovil se zájem o její aplikaci. První infračervený spektrometr na principu interferometru byl vyroben v roce 1956 ve Velké Británii společností National Physical Laboratory [36], který byl limitován pro středně vzdálenou infračervenou oblast. Interferogramy byly obvykle digitalizovány na děrné pásce a zpracovány na počítači mimo spektrometr. Bylo nutno vyřešit tři základní technické problémy, než bylo možno použít tohoto přístroje pro střední infračervenou oblast, a to :

- tvorbu precizního kontrolního systému pro řízení pohybu zrcadla
- detektor, schopný reagovat na vysokou signálovou hustotu
- účinný počítačový software pro Fourierovou transformaci.

První komerční infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR) pro střední infračervenou oblast byl vyroben v roce 1963 společností Engineering - později Digilab. Od prvního spektrometru (vyrobeného v roce 1956) se lišil v několika směrech:

Modulační interference, daná interferometrem vztahem

$$f = 2v \nu \text{ Hz}$$

(kde v je rychlost pohybu zrcadla [cm s^{-1}] a ν je vlnočet [cm^{-1}]), se nacházela v oblasti nízkých frekvencí. Signál tedy mohl být snadno detegován bez pomoci selektoru. Měřicí časy byly obvykle menší než 1s na scan. Bylo možno použít průměrovacích metod ke zvýšení poměru signál/šum. Na rozdíl od moderních interferometrů neměl přístroj laserové referenční zařízení, takže pohyb zrcadla byl omezen. Proto rozlišení přístroje bylo velmi malé.

Koncem 60.let bylo učiněno několik významných objevů, které otevřely cestu moderní FTIR spektroskopie. Byl to algoritmus rychlé Fourierovy transformace (FFT), který snižuje dobu výpočtu spektra až o 2 řády a pro vysoce rozlišující spektrometrii ještě více. Dále rozvoj laboratorních mikropočítačů a disků, dovolujících rychlou aplikaci FFT hned po získání experimentálních dat. Malé a spolehlivé He-Ne lasery umožnily digitalizaci dráhového rozdílu na přesné stejné intervaly. Pohyblivé zrcadlo se tedy mohlo pohybovat na větší vzdálenosti a získalo se tím větší rozlišení. U prvních přístrojů se pohybovalo zrcadlo řádově v centimetrech a rozlišení dosahovalo hodnoty $0,5 \text{ cm}^{-1}$, později se pohyb zrcadla zvětšil až na 125 cm a rozlišení dosáhlo hodnot $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Nelze opomenout použití triglycinsulfátového (TGS) pyroelektrického bolometru, který má lepší vysokofrekvenční odezvu než běžné tepelné detektory, a které umožnilo větší registrační rychlost. Ta hraje důležitou roli z toho důvodu, že poměr signál/šum může být při pomalém scanování u centrálního píku tak vysoký, že překročí dynamický rozsah 16ti bitového analogo-digitálního převodníku. Při rychlejším scanování se poměr signál/šum sníží a je ho možné na převodníku zpracovat (průměrováním signálu).

První přístroj obsahující zmíněné inovace byl Digilab FTS-14. Byl uveden v roce 1969 a firma Digilab se stala hlavním výrobcem FTS na několik let.

Avšak díky malé spolehlivosti tehdejších počítačů, disků a periférií nebyly první spektrometry přijaty tak rychle, jako např. FT NMR spektrometry. Přesto řada vlastností, které způsobily současnou popularitu FTIR, jako například odčítání spekter a propojení s plynovou chromatografií, byly poprvé využity právě v FT infračervené spektroskopii.

V 70. letech společnost EOCOM vyvinula výkonný interferometr, který značně přispěl k popularitě FTIR spektrometrie. V roce 1975 převzala tento interferometr firma Nicolet Instrument Corporation. Doplnila ho vlastním systémem dat a vytvořila FTIR spektrometr model 7199. Zdravá konkurence mezi firmami Digilab a Nicolet uspišila rozvoj citlivých, spolehlivých a variabilních přístrojů.

Přes různé konstrukční koncepce používají obě firmy 90° Michelsonův interferometr a pohyb zrcadla na vzdušném polštáři k zajištění paralelní polohy s přesností lepší než 1 μm na 1 scan. Interferogram ze zdroje bílého viditelného světla je měřen současně s interferogramem He-Ne laseru a infračerveného zdroje.

Konečné vítězství FTIR spektrometrie nad klasickou disperzní spektrometrií lze klást do konce 70. let. Konstrukční koncepce firem Digilab a Nicolet se staly jakýmsi standardem a řada dalších firem nabízí pouze obměny tohoto designu. Přesto existuje jedno zásadně odlišné zařízení. Je to komorový (refraktivní) scanovací interferometr, který je základem Analect Instr. fx-6200 série a modelu Perkin-Elmer 1500. U této řady vzniká dráhový rozdíl zasouváním pohyblivého hranolu KBr před druhý nepohyblivý hranol KBr potažený germaniem. Systém má údajně větší odolnost proti otřesům, avšak laboratorní výsledky jsou srovnatelné.

FTIR spektrometry lze použít ve všech oblastech infračerveného spektra a dávají vynikající výsledky oproti disperzním spektrometrům v naprosté většině měření.

FTIR spektrometry mají oproti disperzním spektrometrům několik předností :

- Fellgettova (multiplexní) výhoda - interferometr měří všechny vlnové délky najednou za stejnou dobu, zatím co disperzní spektrometr měří jen úzký spektrální interval
- Jaquinotova (energetická) výhoda - u interferometru je průchod záření limitován pouze velikostí zrcadel, na rozdíl od disperzního spektrometru, kde hlavní limitující prvky jsou vstupní a výstupní štěrby. Tyto skutečnosti dávají možnost FTIR spektrometru propouštět energie až o dva řády vyšší než v disperzním spektrometru, což se projeví hlavně v dlouhovlnné infračervené oblasti (FIR).
- vysoká vlnočtová přesnost (je dána přesností, s jakou lze měřit polohu zrcadla)
- vysoká rozlišovací schopnost (je dána velikostí dráhového rozdílu)
- rychlost záznamu a výpočtu
- rychlost scanování
- nízká cena základního optického systému
- malé rozměry a hmotnost FTIR spektrometru ve srovnání s disperzním spektrometrem.

Pro uvedené výhody a kombinační možnosti se separačními metodami stala se FT - infračervená spektrometrie jednou ze základních metodik ve výzkumu a pro širokou použitelnost dobrým pomocníkem téměř ve všech oblastech chemie.

(Pozn. : Zpracováno podle publikace R.N.Jonese : Analytical Applications of Vibrational Spectroscopy - A Historical Review; uveřejněné v ESN v r. 1987.)

Literatura :

- [1] Mariotte, *Traité de la Nature des Couleurs*, (Pt. 2, Introduction), Paris (1686).
- [2] F.W.Herschel, *Phil.Trans, Roy. Soc. (London)*, 90, 284, 293, 437 (1800).
- [3] T.J.Seebeck, *Abhand Preuss. Akad. Wiss.*, 265 (1822-1823).
- [4] L.Nobili, *Bibl. Univ. Science et Arts Genève*, 44, 225 (1830).
- [5] A.V.Svanberg, *Pogg. Anal. der Physik*, 84, 411 (1851).
- [6] S.P.Langlex, *Proc. Amer. Acad.*, 16, 342 (1881).
- [7] J.Strong, *Phys. Rev.*, 36, 1663 (1930).
- [8] W.de W.Abney, *Phil. Trans Roy.Soc. (London)*, 171 A, 753 (1880).
- [9] W.de W.Abney and E.R.Resting, *Proc.Roy.Soc. (London)* 31, 416 (1881)
- [10] W.W.Coblentz, *Phys.Rev.*, 16, 35, 72, 17, 51 (1903).
- [11] N.Bjerrum, *Z.Elektrochemie*, 17, 731 (1911).
- [12] C.J.Brester, *Z.Physik.*, 24, 324 (1924)
- [13] E.Wigner, *Göttinger Nachr.*, 133 (1930).
- [14] J.Rosenthal and G.M.Murphy, *Rev. Mod. Phys.*, 8, 317 (1936).
- [15] G.B.B.M.Sutherland, *Phys.Rev.*, 43, 883 (1933).
- [16] G.B.B.M.Sutherland, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 141, 342 (1933).
- [17] G.B.B.M.Sutherland, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 145, 278 (1934).
- [18] R.H.Gillette, *JACS*, 58, 1143 (1936).
- [19] M.St.C.Flett, *Trans, Faraday Soc.*, 44, 767 (1948).
- [20] M.St.C.Flett, *J. Chem. Soc.*, 962 (1951).
- [21] H.M.Randall and J.Strong, *Rev. Sci. Instr.*, 2, 585 (1931).
- [22] A.Smekal, *Naturwiss*, 11, 873 (1923).
- [23] C.V.Raman and K.S.Krishnan, *Nature*, 501 (1928).
- [24] G.Landsberg and L.Mandelstam, *Naturwiss*, 16, 557, 722 (1928).
- [25] S.Mizushima, *Amer. Rev. Phys. Chem.*, 23, 1, (1972).
- [26] R.B.Barnes, U.Liddel and V.Z.Williams, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, 15, 659 (1943).
- [27] R.B.Barnes, R.C.Gore, U.Liddel and V.Z.Williams, *Infra-red Spectroscopy - Industrial Applications and Bibliography*. Reinhold. Pub. Corp. New York (1944).
- [28] J.Lecomte, *Le Rayonnement Infrareuge*. Gauthier-Villars, Paris, Vol II, p. 395 (1949).
- [29] R.B.Barnes, R.S.McDonald, V.Z.Williams and R.F.Kinnaird, *J.Appl. Phys.* 16, 77, (1945).

- [30] R.B.Barnes and Matossi, Z.Physik. 76, 24 (1932).
 [31] R.Robertson and J.J.Fox, Proc. Roy. Soc. (London), 120, 128, 149, 161 (1928).
 [32] A.A.Michelson, Philos. Mag. 31, 256 (1891).
 [33] H.Rubens and R.W.Wood., Phil. Mag. 21, 249, (1911).
 [34] P.B.Fellgett, Ph.d. thesis, University of Cambridge (1951).
 [35] J.W.Cooley and J.W.Tukey, Math. Comput. 19, 297 (1965).
 [36] H.A.Gebbie and G.A.Vanasse, Nature, 178, 432 (1956).

Nomenklatura, symboly, jednotky a jejich užití
 ve spektrochemické analýze - VI

MOLEKULOVÁ LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

Předkládáme další část názvosloví-tentokrát z oboru molekulové luminiscenční spektrometrie. Příklad z anglického originálu pořídil Ing.M.Nepraš, DrSc. Na definitivní úpravě českého textu se podílel Dr.J.Musil, vedoucí názvoslovné komise Čs.spektroskopické společnosti, který také rád uvítá připomínky, poznámky nebo náměty čtenářů k této náročné a závažné práci.

1. Úvod

Část VI navazuje na předcházející části serie "Nomenklatura, symboly, jednotky a jejich využití ve spektrochemické analýze", vydávané Sekcí Analytické chemie při IUPAC.

Tato část si neklade za cíl být zcela samonosná, jelikož mnoho termínů a jednotek potřebných k popisu molekulové luminiscenční spektroskopie se již objevilo v části I., II., III. Pro usnadnění však výrazy důležité v molekulové luminiscenci, společně s jejich symboly a jednotkami - včetně mnoha těch, které se již dříve objevily v předcházejících částech - jsou uvedeny v tabulkách.

V minulosti se nerozlišovaly termíny kvantový výtěžek a kvantová účinnost. Nyní se doporučuje je užívat přísně podle definice v kap. 4.6.

V části VI je poprvé v celé této serii použito fotonových veličin, které jsou důležité v molekulové luminiscenční spektroskopii. Ačkoliv jsou používány již několik let, žádná mezinárodní organizace dosud nevystoupila s doporučením symbolů pro tyto veličiny. Všude tam, kde se měření týká počtu fotonů proudících v paprsku záření, doporučuje se používat index p k příslušné veličině energie či toku (viz kap. 4.2 a tab. 4.1).

2. Definice luminiscence a veličiny, používané ve fotofyzice a analytické chemii

2.1 Typy luminiscence

Různé typy pozorované molekulové luminiscence lze klasifikovat

- podle způsobu vybuzení do excitovaného stavu, z kterého nastává luminiscence
- podle typu tohoto excitovaného stavu (tab. 2.1).

Fluorescence je spinově dovolený radiační přechod, zatímco fosforescence je projev spinově zakázaného radiačního přechodu.

Tabulka 2.1 Klasifikace typů luminiscence

a) způsob excitace	typ luminiscence
absorpce záření (UV, viditelná)	fotoluminiscence
chemická reakce	chemiluminiscence a bioluminiscence
termicky aktivovaná iontová rekombinace	termoluminiscence
injekce náboje	elektroluminiscence
částice o vysoké energii nebo radiace	radioluminiscence
tření	triboluminiscence
zvukové vlny	sonoluminiscence
b) typ excitovaného stavu	typ luminiscence
z kterého luminiscence nastává (základní stav je singletový)	
singletový stav	fluorescence, zpožděná fluorescence
tripletový stav	fosforescence

Fluorescence, zpožděná fluorescence a fosforescence (fotoluminiscence) může nastat kromě z prvního též z vyšších excitovaných stavů. Kvantový výtěžek radiačních procesů z vyšších excitovaných stavů je však obecně o několik řádů nižší než kvantový výtěžek emise z prvního excitovaného stavu. Není-li proto uváděno zvláštní označení, bude vždy řeč o kvantových výtěžcích z odpovídajících prvních excitovaných stavů.

Jsou známy tři typy zpožděné fluorescence :

- E-typ zpožděné fluorescence :
první excitovaný singletový stav je populován termicky z prvního excitovaného tripletového stavu. Jelikož v tomto případě jsou excitovaný singlet a triplet v termické rovnováze, je doba vyhasínání zpožděné fluorescence stejná jako doba vyhasínání příslušné fosforescence.
(označení E-typ proto, že poprvé byla pozorována u eosinu, pozn. překladatele).
- P-typ zpožděné fluorescence :
první excitovaný singletový stav je populován interakcí dvou molekul v tripletovém stavu (triplet-tripletová anihilace) za vzniku jedné molekuly v excitovaném singletovém stavu.
Při tomto dvoufotonovém procesu má doba života zpožděné fluorescence poloviční hodnotu doby života odpovídající fosforescence
(označení P-typ proto, že byla poprvé pozorována u pyrenu, pozn. překladatele).
- Rekombinační fluorescence :
první excitovaný stav je populován rekombinací radikálových

iontů s elektrony nebo rekombinací radikálových iontů s opačnými náboji.

Zatímco zpožděná fluorescence nachází jen zřídka analytické uplatnění, má fluorescence a fosforescence v luminiscenční analýze praktický význam. Nejvýznamnější způsob excitace je absorpce světla, zatímco vyvolání luminiscence chemickou reakcí - chemiluminiscence i ostatní způsoby excitace uvedené v tab. 2.1 jsou z hlediska analytického využití bezvýznamné.

2.2 Absorpční a deaktivční procesy

U molekul lze rozlišit v podstatě dva tyty přechodů : zářivé a nezářivé. K zářivému přechodu dochází absorpcí či emisí světelných kvant. Nezářivý přechod probíhá přeměnou excitační elektronové energie na energii vibračně rotační.

Jak u radiačních, tak u neradiačních přechodů platí princip, že přechody mezi stavy téže multiplicity jsou spinově dovolené, zatímco přechody mezi stavy s rozdílnou multiplicitou jsou spinově zakázané (pravidlo zachování spinu).

K zakázaným přechodům mezi stavy s rozdílnou multiplicitou v molekulách dochází tím spíše, čím účinnější je spinová orbitální interakce, v důsledku které se původně čisté singletové či čisté tripletové vlnové funkce "mísí" za vzniku nové singletové vlnové funkce s přimíseným tripletem a nové tripletové vlnové funkce s přimíseným singletem. Spinově zakázané přechody pak mohou konkurovat spinově dovoleným přechodům.

Obecně platí, že pravděpodobnost nezářivých procesů je tím větší, čím menší je energetický rozdíl mezi základními vibračními hladinami elektronových stavů, mezi kterými přechod nastává.

Definice různých radiačních a neradiačních přechodů, probíhajících v molekulách, jsou uvedeny ve schématu na obr. 2.1.

2.2.1 Absorpce

Absorpce UV a viditelného záření vede k přechodu molekuly z jejího singletového základního elektronového stavu do různých excitovaných singletových stavů (přechody $S_0 \rightarrow S_n$), tak vzniká absorpční singlet-singletové elektronové spektrum (UV/VIS spektrum).

Analogicky při přechodu molekuly z jejího nejnižšího tripletového stavu do vyšších tripletových stavů (přechody $T_1 \rightarrow T_n$) následkem absorpce UV a viditelného záření, vzniká triplet-tripletové absorpční spektrum.

Při přechodu molekuly ze základního elektronového stavu do stavů tripletových absorpcí UV či viditelného záření ($S_0 \rightarrow T_n$) vzniká singlet-tripletové absorpční spektrum.

Každý elektronový přechod je charakterizován energií absorpčního záření, silou oscilátoru, směrem polarizace přechodu a vibrační strukturou příslušného pásu. Síla oscilátoru závisí na multiplicitě zúčastněných stavů, na jejich orbitalovém charakteru (π , π^* , n , π^*) a na symetrii výchozího a konečného stavu.

Znalost elektronových (UV/VIS) absorpčních spekter studo-

vaných sloučenin má mimořádný význam při luminiscenční analýze. Připomeňme na tomto místě, že elektronová absorpční spektra měřená v tuhých sklech při hlubokých teplotách bývají obvykle odlišná od spekter měřených v roztocích při pokojové teplotě. Spektra měřená v tuhých sklech vykazují menší šířku pásů a vyšší absorpční koeficienty absorpčních maxim.

2.2.2 Nezářivé přechody

Jako intrachromoforní neradiační přechody jsou označovány přechody mezi energetickými stavy určitého chromoforu v molekule, jako interchromoforní neradiační přechody mezi energetickými stavy různých vzájemně nekonjugovaných chromoforů téže molekuly, jako intermolekulární neradiační přechody pak přechody mezi energetickými stavy dvou molekul téhož nebo rozdílného typu.

Interchromoforní a intermolekulární přechody jsou procesy spojené s přenosem elektronové excitační energie.

Intrachromoforní neradiační přechody mezi stavy téže multiplicity jsou označovány jako vnitřní konverze (internal conversion) : $S_n \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$, $T_n \rightarrow T_1$ a jsou tohoto typu :

Intrachromoforní neradiační přechody mezi stavy s různou multiplicitou jsou označovány jako mezisystémový přechod (intersystem crossing ISC) a jsou známy tyto typy : $S_1 \rightarrow T_n$, $T_1 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow S_1$.

Jsou známy tyto procesy spojené s přenosem elektronové excitační energie : singlet-singletové (spinově dovolené), triplet-tripletové (spinově dovolené), singlet-tripletové (spinově zakázané) a triplet-singletové (spinově zakázané).

Nejdůležitější vlastností neradiačních přechodů z hlediska analytického je pravděpodobnost přechodu, která určuje výtěžek luminiscence.

Kvantový výtěžek fluorescence Y_F a fosforescence Y_P jsou určeny rychlostními konstantami radiačních a neradiačních přechodů podle těchto vztahů :

$$Y_F = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{TM} + k_{GM}}$$

$$Y_P = \frac{k_{TM}}{k_{FM} + k_{TM} + k_{GM}} \left[\frac{k_{PT}}{k_{PT} + k_{GT}} \right]$$

přičemž jednotlivé rychlostní konstanty odpovídají příslušným přechodům podle následující tabulky :

rychlostní konstanta

 k_{FM} k_{TM} k_{GT} k_{GM} k_{PT}

přechod

fluorescence

ISC ($S_1 \rightarrow T_n$)ISC ($T_1 \rightarrow S_1$)IC ($S_1 \rightarrow S_0$)

fosforescence

Jako zhášení luminiscence je označován neradiační děj, při kterém je elektronová excitační energie redistribuovaná (přenosem excitační energie nebo přenosem náboje) mezi emitující a zhášeující částicí při jejich vzájemné interakci. Zhášeující a emitující částice mohou být molekuly téhož druhu (koncentrační zhášení) nebo různého druhu. Deexcitace primárně excitované emitované částice může vést k aktivaci zhášeující částice s následující její radiační deaktivací (sensibilovaná luminiscence). V některých případech je koncentrační zhášení prováděno tvorbou nové bimolekulární substance, schopné emitovat (luminiscence excimeru nebo exciplexu).

Ve zvláštních případech může zhášení luminiscence vést ke zvýšení citlivosti nebo i selektivity metod při luminiscenční analýze směsí :

- pozorované rychlostní konstanty zhášení fluorescence k_q jsou v důsledku vlivu vnějšího těžkého atomu často značně rozdílné i v případě velmi příbuzných látek, např. isomerů;
- silná depopulace excitovaného singletového stavu (ze kterého dochází k fluorescenci) vlivem vnějšího těžkého atomu může vést k silné populaci tripletového stavu, ze kterého dochází k fosforescenci;
- účinné akceptory elektronů zhášejí obecně fluorescenci alternujících polynukleárních aromatických uhlovodíků mnohem účinněji než fluorescenci nealternujících systémů; opak platí o účinných donorech elektronů jako zhášečů fluorescence.

Aplikací efektů, uvedených v bodech a) a c) v luminiscenční analýze, jsou příklady techniky, označované jako zhášečí fluorimetrie (termíny "enhancophosphorimetry" a "quenchofluorimetry" se nedoporučují).

2.2.3 Zářivé přechody

Definice fluorescence, zpožděné fluorescence a fosforescence byly uvedeny v kap. 2.2 (viz též obr. 2.1).

V normálním případě má fluorescenční záření delší vlnovou délku než absorpce; tento typ fluorescence je označován jako stokesovský. Fluorescence která má kratší vlnovou délku než absorpce je označována jako anti-stokesovská fluorescence.

V luminiscenční analýze jsou nejdůležitější tyto charakteristiky radiačních přechodů :

- luminiscenční spektrum
- kvantový výtěžek luminiscence
- dobu života luminiscence

(viz kap. 4.1, 4.3 a 4.4)

Kvantový výtěžek fosforescence je k analytickým účelům dostatečně vysoký jen tehdy, je-li zabráněno bimolekulárním nezářivým deexcitacím fosforeskujícího tripletového stavu; toho se dosáhne měřením v tuhých maticích (při nízké nebo pokojové teplotě) nebo měřením fosforescence látky v adsorbovaném stavu (při nízké nebo pokojové teplotě). Fosforescenci při pokojové teplotě v kapalném stavu lze použít k analytickým účelům jen tehdy, je-li z roztoku v dostatečné míře odstraněn kyslík.

Obsahuje-li analyzovaná směs látky s dostatečně rozdílnou dobou života luminiscence, lze tzv. časově rozlišené luminiscenční spektroskopie využít k analytickým účelům.

2.2.4 Vliv prostředí (osnovy)

Z hlediska luminiscenční analýzy jsou významné tyto typy interakce látky s prostředím :

- acidobasická interakce

Přídavek kyseliny nebo zásady k roztoku fluoreskující nebo fosforeskující látky, obsahující funkční skupiny s disociovatelným protonem nebo volným či nevázaným elektronovým párem, může vést k spektrálním posunům.

Některé aromatické molekuly s nevázanými elektronovými páry nefluoreskují v nereaktivních rozpouštědlech, neboť jejich nejnižší excitovaný singletový stav je typu n, π^* , z kterého je pravděpodobnější mezisystémový přechod než fluorescenci. Přídavek malého množství kyseliny má za následek protonaci na atomu s nevázaným elektronovým párem, zvýšení excitační energie stavu n, π^* do té míry, že nejnižším excitovaným singletovým stavem se stane stav π, π^* s vysokou pravděpodobností fluorescence.

- Špolského spektra

V tzv. Špolského maticích, zvláště v alkanech, kde rozměry rozpuštěné molekuly a rozpouštědla jsou podobné, bývá při hlubokých teplotách fluorescence (fosforescence) charakterizována velkým počtem pásů s velmi úzkou pološífkou. Taková spektra jsou velmi užitečná k identifikaci sloučenin.

- Vnější efekt těžkého atomu

Jsou-li v osnově obsaženy sloučeniny s atomy s vysokým atomovým číslem (těžké atomy), lze obecně pozorovat snížení kvantového výtěžku a zkrácení doby života fluorescence, zvýšení kvantového výtěžku fosforescence a zkrácení doby života fosforescence; v některých případech dochází k charakteristickým změnám ve vibrační struktuře ve fosforescenčním spektru. Tento vliv těžkého atomu na spin-orbitální interakci je užitečný ke zvýšení citlivosti nebo i selektivity luminiscenční analýzy (viz kap. 2.2.2).

d) Paramagnetické sloučeniny

Paramagnetické sloučeniny, přítomné v osnově, zvyšují spin-orbitální interakci v luminiscující sloučenině, ovlivňují tedy luminiscenci obecně stejným způsobem jako těžké atomy (viz výše).

3. Přístrojové parametry

Přístroje používané k měření emisních luminiscenčních spekter jsou označovány jako luminiscenční (fluorescenční, fosforescenční) spektrometry (viz nomenklatura, symboly, jednotky a jejich použití ve spektrochemické analýze, část III).

3.1 Excitační zdroje

V luminiscenční spektroskopii jsou k excitaci analyzované látky zapotřebí zdroje s vysokým tokem záření (excitační zdroje): obvykle jsou používány výbojky s parami kovu nebo plněné plynem. Různé zdroje záření jsou diskutovány v části V této serie.

Zábleskové výbojky plněné inertním plynem, nebo lasery jsou zdroje, poskytující excitační záření ve formě krátkého pulsu; jsou používány ke studiu rychle vyhasínající luminiscence.

3.2 Optické systémy

Výběr záření z excitačního zdroje o požadované vlnové délce, vhodné k excitaci analyzované látky, se provádí buď pomocí filtrů nebo monochromátoru - excitačního monochromátoru, přičemž šířka vstupní a výstupní štěrbiny monochromátoru se volí tak, aby bylo dosaženo požadované šířky pásu (viz část II, kap. 5). Požadovaná vlnová délka luminiscenčního záření se získá rozkladem pomocí emisního monochromátoru. Je-li k excitaci použito jen jednoho svazku excitačního záření a je-li měřen jen jeden svazek luminiscenčního záření vzorku, pak takový způsob měření je označován jako jednopaprskový a příslušné zařízení je jednopaprskový spektrometr. Dvoupaprskové spektrometry jsou používány k zlepšení stability signálu a pro přímé měření excitačního spektra. U spektrálního dvoupaprskového spektrometru jsou dva vzorky excitovány zářením o dvou různých vlnových délkách. Dvoupaprskový synchronní spektrometr je zařízení, kde excitační a emisní monochromátor snímají současně excitační a emisní spektrum a to obvykle s pevně nastaveným rozdílem vlnových délek mezi excitačním a emisním monochromátorem. Příklady čtyř typů luminiscenčních spektrometrů jsou uvedeny na obr. 3.1.

3.3 Detektory záření

Fotonásobič pracující jako čítač fotonů nebo v režimu proudového měření je nejpoužívanější detektor k měření luminiscence. Ostatní detektory jsou v luminiscenční spektroskopii často používány ke snímání energie nebo proudu fotonů v excitačním svazku nebo pro účely kalibrace.

Termobloky (řada spojených termočlánků připojených k počerněnému povrchu kolektoru), bolometry (tuhý, počerněný kolektor s vysokým teplotním koeficientem odporu) a pyroelektrické detektory (založené na teplotní závislosti ferroelektrického jevu v některých krystalech) jsou detektory, produkující elektrický signál úměrný energetickému toku na povrchu kolektoru.

Čítače kvant produkují elektrický signál úměrný toku fotonů, absorbovaných v roztoku fluoreskující látky. Chemické aktinometry jsou detektory, ve kterých je množství vzniklého chemického produktu úměrné počtu absorbovaných fotonů. Křemíkové fotodiody mohou být užity buď v napěťovém nebo vodivostním režimu k měření toku záření, a i když jsou méně citlivé než fotonásobiče, jejich stabilita zesílení je velmi dobrá.

Obrazková zařízení (vidikony, sestavy fotodiod, atd.) jsou v luminiscenční spektroskopii někdy používána pro rychlé získávání dat.

Jsou-li detektory zapínány (nebo vypínány) obvykle v opakovaném režimu pomocí elektronických spínačů, jsou označovány jako hradlové detektory.

3.4 Modulace optického signálu

Svazek záření může být mechanicky nebo elektricky modulován za vzniku svazku s modulovanou intenzitou. Za účelem snadného zpracování signálu se často navíc používá modulace amplitudy nebo frekvence. Hradlové detektory (kap. 3.3) se často používají ve spojení s modulovaným zářením pro zlepšení poměru signálu k šumu, k oddělení fluorescence od fosforescence nebo k měření doby vyhasínání luminiscence. Fosforoskopy jsou mechanická zařízení k oddělení fluorescence od fosforescence. Modulace vlnových délek se používá k získání derivace luminiscenčního spektra. Modulace rovinně polarizovaného záření lze dosáhnout např. rotujícím rovinným polarizátorem, umístěným v optickém paprsku.

3.5 Polarizátory

Rovinný polarizátor je optické zařízení dovolující propustit záření, jehož elektrický vektor je orientován v jedné rovině; záření prošlé rovinným polarizátorem je rovinně polarizované záření.

Tabulka 3.1 Termíny, symboly a jednotky používané pro excitaci a pro detekci analytického signálu

Termíny	Symboly	Praktické jednotky	Poznámky
vstupní (výstupní) šířka štěrbinu monochromátoru	s	nm	viz část I
vstupní (výstupní) výška štěrbinu monochromátoru	h	nm	viz část I
spektrální šířka pásu monochromátoru (jde-li o excitační monochromátor, nahradí se m indexem ex, jde-li o emisní monochromátor, pak indexem em)	λ_m	nm	vlnová délka může být nahrazena vlnočtem nebo frekvencí
10% (nebo 1%) šířka pásu spektrálního filtru	$\lambda_{0,1}$ (nebo $\lambda_{0,01}$)	nm	viz část III
spektrální zářivý tok zdroje při odpovídající délce	ϕ_λ^S	W.nm ⁻¹	viz část III a tab. 4.1
transmisní faktor excitačního monochromátoru vůči nepolarizovanému záření při vlnové délce (jde-li o emisní monochromátor, nahradí se ex indexem em)	$\tau_{ex}(\lambda)$	1	viz část III a tab. 4.1
optická vodivost	G	m ² .sr	viz část I kap. 5.3.2 a doplněk B české verze části I
citlivost fotodetektoru při vlnové délce λ	$f(\lambda)$	A.W ⁻¹	
úhel, pod kterým je záření absorbováno v květu	Ω_A	sr	
úhel, pod kterým je měřena luminiscence	$\Omega_{F(P,DF)}$	sr	F označuje fluorescenci, P fosforescenci, DF zpožděnou fluorescenci

Termíny	Symboly	Praktické jednotky	Poznámky
stupeň modulaže (m= poměr střídavé složky k stejnosměrné složce)	$m_{F(P,DF)}$	1	pro excitační záření se použije index ex
fáze střídavé složky modulované fluorescence nebo zpožděné fluorescence vůči modulovanému excitačnímu záření	θ	stupeň	
zpoždění mezi ukončením excitačního záření a měřením fluorescence (fosforescence, zpožděné fluorescence)	t_D	s	
doba excitace	t_E	s	
doba pozorování	t_O	s	
doba cyklu (suma časů pro excitaci a pozorování včetně zpoždění = $t_E + t_D + t_O + t_D$)	t_C	s	

4. Měření a použití parametrů luminiscence v analýze

4.1 Klasifikace parametrů luminiscence

Luminiscenční vlastnosti analyzované látky, tak jak se získávají při měření na vhodném přístroji, jsou často zkresleny vlivem vlastností experimentálního zařízení i samotného analyzovaného vzorku. Takto získané parametry se označují jako měřené parametry luminiscence. Korigované parametry se získávají z měřených parametrů jejich korekcí na přístrojové artefakty, na efekty vnitřního filtru a na ostatní efekty měřeného vzorku (viz kap. 5). V tabulce 4.1 je uveden seznam používaných parametrů luminiscence a jejich symbolů.

Tabulka 4.1 Termíny, symboly a jednotky vztahující se k radiační energii a její interakci s látkou

Termíny	Symboly	Praktické jednotky	Poznámky
(zářivá) energie	Q Q_p	J fotony	viz část I
spektrální (zářivá) energie	$Q_\lambda = dQ/d\lambda$ $Q_p = dQ_p/d\lambda$	J.nm ⁻¹ počet fotonů nm ⁻¹	viz část III fotonová veličina)

radiace (záření)	B, L	$W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$	
hustota (radiační) energie	u, w	$J \cdot m^{-3}$	
zářivost	I	$W \cdot sr^{-1}$	
zářivost v čase t=0	I(0)	$W \cdot sr^{-1}$	
zářivost v čase t po zkončení excitace	I(t)	$W \cdot sr^{-1}$	
zářivý tok	$\Phi = dQ/dt$ $\Phi_p = dQ_p/dt$	W počet fotonů $\cdot s^{-1}$	(fotonová veličina)
spektrální zářivý tok	$\Phi_\lambda = d\Phi/d\lambda$ $\Phi_{p,\lambda} = d\Phi_p/d\lambda$	$W \cdot nm^{-1}$ počet fotonů $s^{-1} nm^{-1}$	(fotonová veličina)
zářivý tok dopadající na (absorbující) prostředí	Φ_0	W	
zářivý tok procházející (absorbujícím) prostředím	Φ_τ	W	
zářivý tok odražený vzorkem	Φ_r	W	
zářivý tok absorbovaný prostředím	Φ_a	W	
transmisní faktor	$\tau = \Phi_t / \Phi_0$	1	
reflexní faktor	$\rho = \Phi_r / \Phi_0$	1	
absorpční faktor	$\alpha = \Phi_a / \Phi_0$	1	
vnitřní transmisní faktor	τ_i	1	transmisní faktor prostředí bez ohledu na hraniční efekty
vnitřní absorpční faktor	α_i	1	
vnitřní absorbance	$A = -\log \tau_i$	1	
(lineární) absorpční koeficient	K	cm^{-1}	
molární absorpční koeficient	ϵ	$mol^{-1} cm^{-1}$	
hodnota A při vlnové délce pásu (λ_0)	$A(\lambda_0)$	1	

integrální molární absorpční koeficient	$\int \epsilon(\lambda) d\lambda$	$mol^{-1} cm^{-1}$	
tloušťka absorbující vrstvy	l, b	cm	
molární koncentrace absorbující látky	c_m	mol^{-1}	dodatečný index může být použit k označení látky
vlnová délka v maximu pásu	λ_0	nm	
vlnčet v maximu pásu	$\sigma_0, \tilde{\nu}_0$	cm^{-1}	
vlnová délka fluorescence (fosforescence)	$\lambda_{F(P,DF)}$	nm	může být nahrazena vlnčetem ($\tilde{\nu}$) nebo frekvencí (ν)
kvantový výtěžek fluorescence (fosforescence, zpožděné fluorescence)	$Y_{F(P,DF)}$	1	symbol Y je konformní s částí III a je doporučován před dříve užívanými symboly
energetický výtěžek fluorescence (fosforescence, zpožděné fluorescence)	$Y_{eF(P,DF)}$	1	
kvantová účinnost fluorescence (fosforescence)	$\eta_{F(P)}$	1	viz paragraf 4.6
doba vyhasínání fluorescence (fosforescence, zpožděné fluorescence)	$\tau_{F(P,DF)}$	s	viz paragraf 4.5
disociační konstanta molekuly (kyselina-zásada) v prvním excitovaném stavu ($[C_{H^+} \cdot C_{A^{-*}}] / C_{HA^*}$ v rovnováze při teplotě T)	K_{aS}^*	$mol \cdot l^{-1}$	
disociační konstanta (kyselina-zásada) molekuly v prvním tripleto-vém stavu ($(C_{H^+} \cdot C_{A^{-*}}) / C_{HA}$ v rovnováze při teplotě T)	K_{aT}^*	$mol \cdot l^{-1}$	

zářivost paprsku rozloženého do paralelního a kolmého směru polarizace excitačního záření

$$I_{11}, I_{\perp}$$

stupeň polarizace

$$P = (I_{11} - I_{\perp}) / (I_{11} + I_{\perp})$$

stupeň polarizace (korigovaný na depolarizační faktory)

$$P_0 \quad 1$$

stupeň depolarizace či dichroický emisní poměr

$$D = I_{\perp} / I_{11} \quad 1$$

stupeň anisotropie

$$r = (I_{11} - I_{\perp}) / (I_{11} + 2I_{\perp})$$

4.2 Emisní spektra

Měřené emisní spektrum vzorku je spektrum získané přímo z přístroje.

Korigované emisní spektrum se získá z měřeného korekcí na přístrojové efekty a efekty vzorku a obvykle je vyjádřeno grafem závislosti Φ_{λ} (viz Tab. 4.1) na vlnové délce.

může být převedeno na ostatní veličiny takto :

stupnice vlnových délek (nm) :

$$\Phi_{p,\lambda} = d\Phi_p/d\lambda = \Phi_{\lambda} \cdot \lambda/hc \quad (N_p \text{ na nm})$$

energetická stupnice (cm^{-1}) :

$$\Phi_{p,\tilde{\nu}} = d\Phi_p/d\tilde{\nu} = \Phi_{\lambda} \cdot \lambda^2/hc \quad (W \text{ na } \text{cm}^{-1})$$

$$\Phi_{p,\tilde{\nu}} = d\Phi_p/d\tilde{\nu} = \Phi_{\lambda} \cdot \lambda^3/h^2c^2 \quad (N_p \text{ na } \text{cm}^{-1})$$

kde N_p jsou fotony za sekundu.

Tvar emisního spektra závisí na použitých veličinách. Veličinám $\Phi_{p,\lambda}$ nebo $\Phi_{p,\tilde{\nu}}$ je dáвана přednost, jelikož jich může být užito k výpočtu kvantových výtěžků luminiscence.

4.3 Excitační spektra

Spektrum získané měřením závislosti luminiscenčního toku z analyzovaného vzorku na excitační vlnové délce je označováno jako měřené (fluorescenční, fosforescenční) excitační spektrum.

Korigované excitační spektrum se získá, jestliže tok fotonů, dopadající na vzorek je udržován na konstantní hodnotě. Je-li roztok dostatečně zředěný, takže funkce absorbovaného excitujícího záření je úměrná absorpčnímu koeficientu analyzované látky, a je-li kvantový výtěžek luminiscence nezávislý na vlnové délce excitujícího záření, je korigované excitační spektrum co do tvaru totožné se spektrem absorpčním.

Tabulka 4.2 Klasifikace a symboly parametrů luminiscence

název	emisní spektrum	excitační spektrum	dobu vyhasínání	kvant. výtěžek	stupeň anisotropie	polarizační spektrum emisní excitační
měřeno	E_m	χ_m	τ_m	Y_m	r_m	χ_{pm}
korigováno	E_c	χ_c	τ_c	Y_c	r_c	χ_{pc}

4.4 Excitačně-emisní spektra

Třírozměrné spektrum, získané záznamem emisního spektra při postupně se zvětšující vlnové délce excitačního záření (osa x = emisní vlnová délka, osa y = excitační vlnová délka, osa z = emisní tok) se nazývá (fluorescenční, fosforescenční) excitačně-emisní spektrum (též EES). Taková spektra se obecně znázorňují ve dvou rozměrech jako izometrické zobrazení. Tato spektra jsou obzvláště užitečná při zkoumání vzorků, obsahujících více než jednu emitující substanci. Korigovaná EES se získávají je-li a) emise korigována na odezvu přístroje v závislosti na vlnové délce

- b) tok excitačního záření (fotonů za sekundu) je udržován na konstantní hodnotě pro všechny excitační vlnové délky

Synchronně excitované (fluorescenční, fosforescenční) spektrum, získané měřením jak excitačních tak emisních vlnových délek současně, je dvourozměrné spektrum, odpovídající křivce, v níž rovina, paralelní k ose z, protíná EES.

4.5 Doby vyhasínání luminiscence

Doba vyhasínání luminiscence je definována jako doba potřebná k tomu, aby intenzita luminiscence vyhasla na e^{-1} násobek její původní hodnoty ($e = 2,718$). Doby vyhasínání mohou být měřeny fázovými fluorimetry (fosforimetry), kde se měří fázový posun mezi sinusově modulovaným excitačním a emitovaným světlem.

Záblesková fluorimetrie (fosforimetrie) je označení techniky, když doba vyhasínání luminiscence se měří při použití pulsního zdroje záření. Často je nutné separovat signál pulsu zdroje od signálu luminiscence technikou dekonvoluce, aby se získala správná křivka vyhasínání luminiscence. Takto korigovaná doba vyhasínání je označována jako korigovaná doba vyhasínání fluorescence nebo fosforescence.

4.6 Kvantové výtěžky

Kvantový výtěžek luminiscence nějaké látky je vyjádřen jako poměr počtu emitovaných fotonů k počtu fotonů absorbovaných látkou. Měřený kvantový výtěžek luminiscence (fluorescence nebo fosforescence) se získá měřením s fluorescenčním (fosforescenčním) spektrometrem, když se neprovádí žádná korekce na odezvu přístroje a na vliv vzorku. Korigovaný kvantový výtěžek luminiscence se získá korekcí měřeného kvantového výtěžku na odezvu přístroje, excitační a emisní vnitřní filtr a na index lomu.

Výtěžek energie luminiscence nějaké látky je definován jako poměr energie emitované ve formě luminiscence k energii absorbované látkou.

Kvantové výtěžky fluorescence (fosforescence) analyzované látky jsou často snižovány vlivem přítomnosti jiných látek jakožto zhášečů v analyzovaném roztoku. Zhášečí procesy se obvykle řídí zákonem Sterna-Volmera :

$$\frac{Y_0}{Y} - 1 = k_Q \cdot c_Q \cdot \tau_0$$

kde Y_0 = výtěžek luminiscence za nepřítomnosti zhášeče Q

Y = výtěžek luminiscence za přítomnosti zhášeče Q o koncentraci c_Q

k_Q = rychlostní konstanta zhášení

τ_0 = doba vyhasínání za nepřítomnosti zhášeče Q

Kvantová účinnost luminiscence je definována jako frakce molekul v daném excitovaném stavu, které emitují luminiscenční (fluorescenční či fosforescenční) záření, na rozdíl od kvantového výtěžku, který se vztahuje na systém jako celek.

4.7 Rovinně polarizovaná luminiscence

Polarizace emise nemá velký význam v molekulové luminiscenční spektroskopii, pokud rozpouštědlo není viskozní nebo tuhé. Měření polarizace se obvykle provádí v pravých úhlech ke směru šíření excitačního záření a musí brát v úvahu polarizační efekty všech optických částí přístroje. Vztahy mezi stupněm polarizace P, stupněm depolarizace D a stupněm anisotropie r (definice viz tab. 4.1) jsou :

$$P = \frac{3r}{2 + r}$$

$$D = \frac{1 - r}{1 + 2r}$$

Korigované luminiscenční excitační polarizační spektrum analyzované látky se získá, je-li polarizace měřena jako funkce excitační vlnové délky. Jelikož takové spektrum může záviset na nastavené emisní vlnové délce, měla by tato vlnová délka být specifikována. Polarizace se obvykle udává jako r nebo P. Korigované luminiscenční emisní polarizační spektrum je (fluorescenční, fosforescenční) spektrum, je-li r nebo P měřeno jako funkce emisní vlnové délky při použití fixní a specifikované vlnové délce excitačního záření.

4.8 Kvantitativní analýza

Analytické postupy používané v luminiscenční spektrometrii jsou podobné postupům popsaným v části IV, kap. 4 této serie sdělení.

Ve fluorescenční analýze je hodnota pozadí dána především rozptylem excitačního záření, zvláště Ramanovým rozptylem. Fluorescence rozpouštědla a kvety a též rozptyl světla ve spektrometru mohou být významné.

Ve fosforescenční analýze je hodnota pozadí dána fosforescencí nečistot v rozpouštědle a kvety.

K metodám luminiscenční analýzy můžeme zařadit i chemiluminiscenční analýzu, při které je luminiscenční záření produkováno chemickou reakcí. Při této metodě musí být rovněž měřen slepý pokus (pozadí).

O vyhodnocování analytických výsledků bylo pojednáno v dřívějších sděleních (část I, II a III).

5. Faktory ovlivňující luminiscenční data

5.1 Geometrické uspořádání

Měřená luminiscence může záviset na směru excitujícího a emitujícího svazku vůči vzorku. K popisu směru excitace a emise se používá úhel dopadu excitačního záření na rovinu povrchu vzorku - značí se α a úhel mezi směrem excitace a směrem pozorování - značí se β .

Jako snímání luminiscence s povrchu je definováno uspořádání, kde excitace a pozorování se provádějí z téže strany vzorku

($\alpha < 90^\circ$, $\beta < 180^\circ$).

5.2 Vliv vnitřních filtrů ^{†)}

K vlivu excitačního vnitřního filtru dochází, když tok excitačního svazku je redukován absorpcí analyzované látky a interferujícími nečistotami dříve, než vstoupí do prostoru, pozorovaného detekčním systémem. Ke vlivu emisního vnitřního filtru dochází, když excitující svazek neprochází celým objemem květy a luminiscence vycházející z ozářeného prostoru je absorbována neozářenou analyzovanou látkou a interferujícími nečistotami v oblasti květy mezi ozářeným objemem a detektorem. K reabsorpci luminiscence může též docházet uvnitř objemu vzorku, kterým prochází excitační svazek. Tento vliv se stává dominantním, prochází-li excitující svazek celým objemem květy.

Vlivy vnitřních filtrů jsou minimalizovány při snímání luminiscence s povrchu květy a nebo při velmi nízkých koncentracích analyzované látky v roztoku.

5.3 Vliv indexu lomu

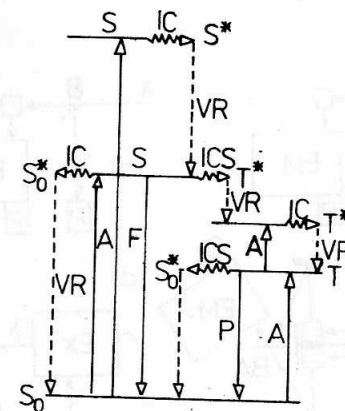
Tok luminiscence emitovaný z vnitřku pravouhlého vzorku (květy) a dopadající na detektor v nějaké vzdálenosti od vzorku je snížen o faktor přibližně úměrný n^2 (n je index lomu daného prostředí) v porovnání s prostředím, jehož index lomu je 1,0. Takové vlivy jsou označovány jako vlivy indexu lomu.

5.4 Vliv rozpouštědla a teploty

Typ rozpouštědla a jeho teplota mohou ovlivňovat výtěžek luminiscence analyzované látky následkem zhasení, tvorby exciplexu, agregace atd. Vliv teploty je termín používaný k vyjádření změn luminiscenčních parametrů vlivem změn teploty, vliv rozpouštědla vyjadřuje změny v luminiscenci způsobené změnou rozpouštědla nebo vlastností rozpouštědla (viz též kap. 2.2.4).

^{†)}Pozn. překladatele :

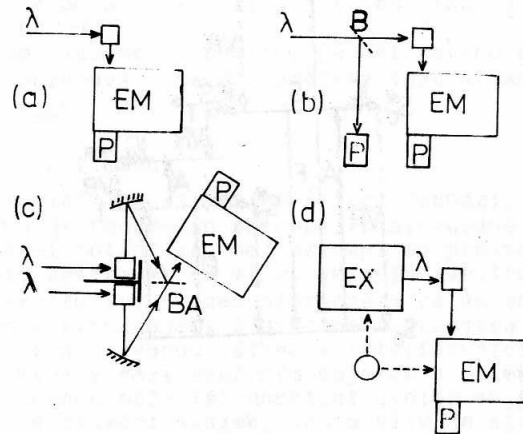
Příčinou vlivu vnitřního filtru je zářivá migrace energie; v literatuře bývá často tento jev chybně označován jako koncentrační zhasení. Rozdělení na "post filtr effect" (vliv emisního vnitřního filtru) a "self-absorption effect" je podle mého názoru formální, neboť princip obou je týž (reabsorpce emise) a liší se jenom v tom, že působí v různých místech vzorku.



Obr. 2.1 Schematický diagram zářivé (plné vertikální čáry), nezářivé (horizontální vlnovky) a vibrační relaxace (přerušované vertikální čáry) mezi elektronovými stavy v π -elektronovém systému.

Stavy : S_0 = základní stav, S_1 = první excitovaný singletový stav, T_1 = nejnižší tripletový stav, T_n = vyšší tripletové stavy

Přechody : A = absorpce ($S_0 \rightarrow S_n$, $S_0 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow T_n$),
 IC = vnitřní konverze ($S_n \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow S_0$, $T_n \rightarrow T_1$),
 ISC = mezisystémový přechod ($S_1 \rightarrow T_n$, $T_1 \rightarrow S_0$),
 VR = vibrační relaxace ($S_1 \rightarrow S_0$),
 P = fosforescence ($T_1 \rightarrow S_0$)



Obr. 3.1 Příklady typů luminiscenčních spektrometrů
 a) jednopaprskový, b) dvoupaprskový, c) spektrální dvoupaprskový, d) synchronní dvoupaprskový.

λ = excitační paprsek, S = kyveta se vzorkem,
 BS = dělič světla, BA = měnič světla, EM = emisní
 monochromátor, EX = excitační monochromátor,
 P = detektor, M = ovládání posunu vlnových délek

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

Redakce : Dr.Milan Fara, CSc

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

Pouze pro vnitřní potřebu