

Československá spektroskopická společnost
CZECHOSLOVAK SPECTROSCOPIC SOCIETY

Bulletin

Československá spektroskopická společnost
CZECHOSLOVAK SPECTROSCOPIC SOCIETY
292

56
1988

Bulletin
Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 56

prosinec 1988

Z obsahu 55. čísla Bulletinu :

	str.
Zprávy ze Společnosti	2
Sekce molekulové spektroskopie :	
OS spektroskopie pevného stavu	
IČ spektroskopie v Čínské akademii věd	4
prof. Gelmont : Fotoelektrická spektroskopie	
mělkých příměsí v polovodičích	4
Sekce speciálních spektroskopických metod :	
OS hmotnostní spektrometrie	
Škola hmotnostní spektrometrie a	
seminář GC/MS (Klučenice, říjen 1988)	6
OS Mössbauerovy spektroskopie	
Mössbauerova spektroskopie a nízké teploty	8
OS elektronové a iontové spektroskopie	
Dr. Lesiak-Orlowská : Rozpoznávání obrazů	10
OS instrumentálních radioanalytických metod	
seminář 28.11.1988	11
OS lokální elektronové mikroanalýzy	
upozornění na nový adresář	11
Komise	
Přístrojová komise	12
Referáty	
M. Yatin, N.K. Aras : Trace elements in fog water : Their determinations and interpretations	13
J. Vogt : Computerized Spectroscopic Databases : MAGADOC and others	28
M. Babka : Služby čs. SAVI v oblasti spektroskopie	36
M. Závětová : Zpráva o 20. sjezdu sovětských spektroskopiků	39
M. Pisárčík : Súčasný stav a trendy vývoja techniky Ramanovej spektroskopie	40
Názvosloví	
Názvosloví, symboly a jednotky pro "in situ" mikroanalýzu	44
Názvosloví v oboru elektrotermické atomizace	50
Informace	56

Zprávy ze Společnosti

Předsednictvo hlavního výboru Společnosti se ve 4.čtvrtletí 1988 sešlo na 6 schůzích. Vedle běžné agendy se zabývalo situací při vzniku Komise pro spektroskopii ČSAV, účastí oficiální delegace Společnosti na I.čs.konferenci "Základní problémy čs. analytiky" (Ing.Hulínský, Ing.Kolihová, Ing.Moravec, Ing.Níkl, Ing.Střeško, Dr.Sychra, Ing.Vobecký, Dr.Závětová), organizací tématického zájezdu na CSI do Sofie, otázkami mezinárodní spolupráce s Chemickými společnostmi v MLR a NDR, zpracování podkladů pro vyhodnocení soutěže mladých spektroskopiků a soutěže o nejúspěšnější aplikaci spektroskopických metod při snižování energetické a materiálové náročnosti, ediční činnosti, přípravou akcí ke 40.výročí organizované spektroskopie v ČSSR a organizací 46.schůze hlavního výboru Společnosti a valného shromáždění.

46.schůze hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti se konala dne 7.prosince 1988 na VŠCHT v Praze a řídil ji prof. Plško. O činnosti předsednictva ve 2.pololetí 1988 referoval Dr.Ryska a připomněl také 40.výročí čs.organizované spektroskopie, které připadá na prosinec 1989. Dr.Závětová podala zprávu o odborné činnosti v témže období : byly uspořádány 2 semináře a 8 pracovních schůzí s celkovou účastí 323 osob a s přednesením 77 přednášek. Na rok 1989 je plánováno 9 vícedenních akcí a 14 pracovních schůzí.

Dr.Fara podal souhrnnou zprávu o 8.čs.spektroskopické konferenci, které se účastnilo 606 osob z 20 zemí s 335 odbornými příspěvky. Ing.Volka informoval o činnosti komisí. Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí obnovila svoji práci a na rok 1989 připravuje seminář. Komise pro referenční materiály a standardy uspořádala schůzi ve spolupráci s ČSVTS a na rok 1989 připravuje seminář. Názvoslovná komise zpracovala dva názvoslovné soubory a předala je k publikaci v Bulletinu. Přístrojová komise uspořádá v r. 1989 seminář pro uživatele spektrofotometru Specord M42. Doc.Karhan se vzdal vedení školské komise; hlavní výbor pověřil předsednictvo, aby zajistilo nového vedoucího. Dr.Závětová přednesla zprávu o plnění akčního programu. Prof.Plško navrhl ustavení pracovní skupiny pro využití počítačových databází.

Hlavní výbor souhlasil s návrhem předsednictva udělit čestné členství Dr.V.Hanušovi, CSc.

V soutěži mladých spektroskopiků rozhodl hlavní výbor Společnosti o rozdělení cen :

1. cenu Dr.Lukešovi za práci Studium odrazivosti systému GaAlAs/GaAs v IC oblasti
2. cenu Ing.Miglierinimu za soubor prací z oblasti Mössbauerovy spektroskopie.

V soutěži o nejúspěšnější aplikaci spektroskopických metod při snižování energetické a materiálové náročnosti rozhodl hlavní výbor udělit dvě první ceny :

Ing.Kvítkovi za "Neutronový analyzátor bóru ve skle a sklářském kmenu"

Dr.Korečkové za "Stanovení olova v mléce metodou AAS s použitím grafitové kyvety a platformové techniky".

Dr.Fara informoval o ediční činnosti : v souvislosti s přípravou 8.čs.spektroskopické konference byla v roce 1988 vydána pouze 2 čísla Bulletinu. Zpoždění ve vydávání Bulletinu v roce 1988 bylo způsobeno nutnou prioritací vydání sborníku a dalších materiálů pro 8.konferenci. Prof.Plško navrhl vydání monotematického čísla Bulletinu věnovaného metodě OES-ICP.

Doc.Ksandr podal zprávu o zahraniční spolupráci, v jejímž rámci se v r.1988 zúčastnili konzultací v Maďarsku Ing.Moravec a Ing.Flórián a 5.symposia Spektroskopie v teorii a praxi v Jugoslávii Dr.Fara. V r.1989 vyšle Společnost do NDR na konferenci EUCMOS a na konferenci MARECO 89 po 3 členech, do MLR na konferenci ve Veszprému a na konferenci o hmotnostní spektrometrii po jednom zástupci. Tématický zájezd na CSI do Sofie se nepodařilo dosud zajistit. Zatím z BLR nedošly ani 2.cirkuláře, podle nichž by bylo možné provést předběžnou kalkulaci. Dr.Sychra referoval o konferenci CANAS v Toruni v PLR. V r. 1990 se uskutečnil CANAS v SSSR a v r. 1992 v MLR. Dr.Ryska podal zprávu o jednání s ustavením Komise pro spektroskopii ČSAV. Dr.Sychra informoval o konferenci Základní problémy čs.analytiky.

Valné shromáždění Čs.spektroskopické společnosti se uskutečnilo dne 7.prosince 1988 odpoledne ve velké zasedací síni Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV. Shromáždění předsedali prof.Plško a Dr.Fara. Kromě zpráv o odborné činnosti a o hospodaření Společnosti bylo na programu udělení čestného členství Dr.V.Hanušovi, CSc z ÚFCHÉ J.H.ČSAV, který pak na závěr shromáždění přednesl přednášku Počátky čs.hmotnostní spektrometrie, kterou oživil svými vzpomínkami na období, kdy se podílel na stavbě prvního čs.hmotnostního spektrometru. Zajímavé téma i osobitý humor přednášejícího ocenili všichni účastníci. Po skončení valného shromáždění probíhaly ještě diskuse v užších kroužcích, neboť účast na shromáždění byla příležitostí k setkání s mimopražskými členy.

SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

OS spektroskopie pevného stavu

uspořádala dne 25.8.1988 za účasti 26 odborníků přednášku prof. S. C. Shena, ředitele Lab. for Infrared Physics, Akademie věd ČLR na téma "IČ spektroskopie v Čínské akademii věd".

Prof. Shen hovořil v první části přednášky o organizačním členění Čínské akademie věd a o postavení, tématických okruzích, skladbě pracovníků a přístrojovém vybavení Laboratoře IČ spektroskopie, jíž je ředitelem. Druhá část přednášky byla věnována vibrační spektroskopii nečistot v polovodičích v daleké IČ oblasti. Zde se zaměřil zejména na polovodiče s úzkým pásem zakázaných energií (typu $Cd_xHg_{1-x}Te$), zabýval se však i systémy $Ge_{1-x}Si_x$ a $GaAs_{1-x}P_x$ a studiem akustického (TA) fononu v daleké IČ oblasti. Prof. Shen zdůraznil, že Laboratoř je zaměřena výhradně na otázky základního výzkumu; uvažuje se, že část kapacity přístrojů bude využito zahraničními hosty, přicházejícími na dlouhodobé pobyty (půl- až jednoroční).

Schůzi připravila a řídila Dr. M. Závětová, CSc.

Na schůzi odborné skupiny dne 7.12.1988, kterou řídili Dr. Závětová a Dr. Gregora, byl hostem prof. B. L. Gelmont z Fyzikálně technického ústavu AV SSSR v Leningradu. Z jeho zajímavé přednášky přinášíme alespoň stručné resumé.

B. L. Gelmont, Fyzikálně technický ústav AV SSSR, Leningrad : Fotoelektrická spektroskopie mělkých příměsí v polovodičích, nehomogenní rozšíření spektrálních čar.

Fotoelektrická spektroskopie, metoda navržená T. M. Lifshitem a Sh. M. Koganem, je jednou z nejcitlivějších a nejpřesnějších metod analýzy, chemického složení příměsí ve vysoce čistých polovodičích. Podstatou metody je studium čarového spektra fotovodivosti, odpovídajícího rezonančnímu vybudení mělkých příměsí zářením. Kvalitativní složení se tedy stanoví podle polohy čar ve fotoexcitačních spektrech. Šířka čar v takovém polovodiči, jakým je např. GaAs, souvisí s nahodilými elektrickými poli nabitých příměsí. Posuv energetických hladin neutrálního donoru

je dán jednak složkou, která kvadraticky závisí na elektrickém poli (Starkův jev), jednak složkou lineárně závislou na gradientu pole.

Při prvních výpočtech šířky spektrální čáry se předpokládalo nahodilé rozložení elektronů na donorech polovodiče typu p. Teoreticky určená šíře byla při nízkých teplotách větší než naměřená, což zřejmě souvisí s předpokladem nahodilého rozložení elektronů. U slabě kompenzovaných polovodičů se nabitý donor velmi pravděpodobně nalézá blízko akceptoru, s nímž vytváří dipól. Pole dipólu klesá strměji než pole nabitého centra a šíře linií je tak menší než při nahodilém rozdělení elektronů na donorech. Při vyšších teplotách dochází k narušení korelovaného rozdělení elektronů na donorech a tedy k rozšíření spektrální čáry; to jsme pozorovali na GaAs. Srovnání šířek čar pro dvojí rozdělení umožní určit stupeň kompenzace vzorků. S tímto cílem byly provedeny výpočty rozdělení elektronů na donorech. Při nízkých teplotách, kdy obsazení donorů je určeno elektron-elektronovou interakcí, bylo provedeno modelování metodou Monte Carlo na počítači. Krom toho byl proveden i analytický výpočet v rámci dipólového modelu. Byla sestavena křivka závislosti stupně kompenzace na podílu vysoko a nízkoteplotních šířek čar. Z takto určeného stupně kompenzace lze z porovnání nízkoteplotní šíře spektrální čáry s teoretickou najít koncentraci příměsí. Fotoelektronová spektroskopie umožňuje udělat nejen chemickou analýzu, ale určit i koncentraci donorů a akceptorů.

(Zaznamenala Dr. Závětová)

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

OS hmotnostní spektrometrie

uspořádala ve dnech 10. - 14. října 1988 v rekreačním středisku ZRUP v Klučenicích Školu hmotnostní spektrometrie a seminář GC/MS pro 52 zájemců.

Škola byla zaměřena na kombinovanou techniku GC/MS a měla proto spíše charakter týdenního semináře. Smyslem školy bylo zapojit co nejvíce mladých hmotnostních spektrometrů do této akce a upevnit tak začínající tradici ve školách hmotnostní spektrometrie pravidelně v dvouletých cyklech. Kombinace GC/MS byla vybrána proto, že jde o nejrozšířenější používanou techniku v ČSSR. Kromě 22 přednášek v rámci školy se uskutečnila ještě 3 diskusní odpoledne na téma: 1) Má LC/MS perspektivy stát se rutinní metodou jako GC/MS? (vedl Dr. Knessel), 2) Co nového bylo v Bordeaux? (vedl Dr. Ryska), 3) Jak dále pokračovat v naší tradici škol? (vedl Dr. Ryska).

Celkově lze akci hodnotit jako velice úspěšnou, neboť v současné době je pocítován velký nedostatek odborníků v oboru a naprostá nepřipravenost pro řešení náročných úkolů dneška, zejména v souvislosti s řešením ekologických problémů apod. Význam akce lze spatřovat též v možnosti navázání osobních kontaktů mezi odborníky řešícími podobné problémy.

Příští škola hmotnostní spektrometrie bude pořádána v roce 1990 se zahraniční účastí.

Jelikož se dá předpokládat vzrůstající zájem o tematiku školy hmotnostní spektrometrie, uvádíme názvy přednášek z poslední akce:

M. Matoušek, ÚKZÚZ, Brno : Teoretické a praktické aspekty spojení GC/MS.

F. Herrmann, VÚSPL, Pardubice : Kapilární kolony v GC a v GC/MS

V. Hanuš, ÚFCHE.J.H.ČSAV, Praha : Zvláštnosti elektro-nové ionizace v podmínkách GC/MS

M. Ryska, VÚFB, Praha : Použití GC/MS v kvantitativní stopové analýze

M. Kašík, Tesla VT, Praha : Kvadrupól jako nejrozšířenější analyzátor v GC/MS

L. Knessel, KÚNS-KHS, Brno : Zkušenosti s databází NBS, "Forward"- "Reverse" search

J. Pehal, Fakultní nemocnice, Praha : Stolní GC/MS přístroje, vystavované při příležitosti 11. mezinárodní konference v Bordeaux

J. Novák, MBÚ ČSAV, Praha : Analytické a aplikační možnosti přístrojů ITD 700 (800) a Inacos 50

V. Valenta, Vodní zdroje, Praha : Zkušenosti s provozem přístroje MS-25RFA

F. Herrmann, VÚSPL, Pardubice : Derivatizační reakce v GC/MS

F. Sokol, Škoda k.p., Plzeň : Monitorování plynných zplodin termického rozkladu fluoridu grafitu kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem

J. Pehal, Fakultní nemocnice, Praha : Použití GC/MS při diagnostickém studiu metabolických poruch

V. Kubelka, VŠCHT, Praha : Analýzy bazických sloučenin ve vodách

Z. Dušek, VÚSPL, Pardubice : Využití fragmentace CIMS pro identifikaci nečistot v technickém glycidylmethakrylátu

P. Matoušek, VÚSPL, Pardubice : Aplikace GC/MS v oblasti syntetických pryskyřic

L. Knessel, KÚNZ-KHS, Brno : Možnosti GC/MS analýz při sledování PCB v biologických materiálech

I. Kolb, VÚOS, Pardubice : Hmotnostní spektra DIANU a jeho derivátů

J. Čermák, VÚOS, Pardubice : GC/MS analýza kapalných krystalů

R. Šlechtová, ÚNZ pro vrcholový sport, Praha : Využití hmotnostní spektrometrie v dopingové kontrole

M. Tkaczyk, ÚMCH ČSAV, Praha : Využití GC/MS pro stanovení rozkladných produktů technických polymerů

P. Zachař, VŠCHT, Praha : Analýza uhlovodíků ve vodách

Z. Weidenhofer, IHE, Praha : TLC/FAB kombinace v hmotnostní spektrometrii

OS Mössbauerovy spektroskopie

uspořádala 19.10.1988 pracovní schůzi s přednáškami na téma Mössbauerova spektroskopie a nízké teploty. Na přednášky navazovala odborná diskuse a po ní byla předmětem jednání účast členů OS na konferenci ICAME v Budapešti. Účastníci se též dohodli na uspořádání semináře v květnu 1989 a na vzájemných návštěvách v laboratořích. Schůzi připravil a řídil vedoucí OS Doc. Sitek. Z přednášek přinášíme stručná resumé.

O. Schneeweiss, T. Žák, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno, K. Volenik, Státní výzkumný ústav ochrany materiálu, Praha: Fázové složení a koercitivní síla ocelí povrchově zpracovaných laserem

Jedna z moderních povrchových úprav oceli spočívá v legování povrchové vrstvy působením paprsku laseru. Cílem naší práce bylo zjistit vliv magnetických vlastností takto vzniklých povlaků na původně magneticky měkký podkladní materiál srovnáním výsledků Mössbauerovské fázové analýzy povrchů s naměřenými hodnotami koercitivní síly. Vzorčky byly připraveny z ústřížků ocelového plechu tloušťky 5 mm buď různými technologiemi nanášení vrstvy Ni-Al s následným ozářením nebo přímo sypáním prášku (Ni-Cr s malým množstvím Si, B a C) do místa dopadu svazku záření na povrchu. Výsledek Mössbauerovské fázové analýzy potvrdil existenci různých složení povrchových vrstev v závislosti na legujícím materiálu, technologii nanášení a částečně i rychlosti posuvu paprsku. Všechny povrchové legované vzorky vykazovaly vyšší hodnoty koercitivní síly než podkladní materiál (minimálně o 7 %). Největší přírůstky (až 16 %) byly naměřeny při výskytu fáze α_2 (Fe(Al,Ni)), známé z magneticky tvrdých materiálů, a to u vzorků s povlakem Ni-Al naneseným elektrometalizací před vlastním ozářením. Míra tohoto přírůstku byla navíc v korelaci s obsahem fáze α_2 v legovaném povrchu. Zvětšení koercitivní síly lze tedy připsat nejen vysoké koncentraci různých defektů v povrchové vrstvě, ale ve značné míře rovněž přítomnosti fáze α_2 v přetavené vrstvě vzorku.

M. Miglierini, J. Sitek, SVŠT EF KJFT, Bratislava: Mössbauerova spektroskopie v amorfních kovových zliatinách při nízkých teplotách

Kovovým sklám sa v súčasnosti venuje značná pozornosť pri skúmaní ich vlastností v rôznych extrémnych situáciách. V príspevku bol diskutovaný vplyv nízkej teploty a vonkajšieho magnetického poľa na zmeny v magnetickej štruktúre.

Na kovových sklách typu Fe/Ni-B sa sledovala poloha výslednej magnetizácie pri teplotách od 300 K po 77 K, resp. vo vonkajšom magnetickom poli 0 T až 5 T pri teplote cca 5 K. Pokles teploty spôsobil vytočenie vektora magnetizácie smerom von z roviny pásikovej vzorky až po cca 120 K. Ďalším znižovaním teploty bola pozorovaná tendencia spätného natáčania vektora magnetizácie. Tento proces pripisujeme preorientácii spinov povrchových domén v dôsledku zmien magnetickej anizotropie, magnetoelastických efektov a prípadne pnutí vzniknutých počas rýchleho ochladzovania.

Vonkajšie magnetické pole, kolmé na rovinu pásikovej vzorky, pôsobilo na orientáciu spinov, ktoré boli nútené zaujať smer externej indukcie. Teda, výsledná magnetizácia sa orientovala do smeru vonkajšieho magnetického poľa. Prítomnosť rôznych defektov a nečistôt však znemožňuje úplnú saturáciu momentov. Pri nízkych hodnotách B_{ext} (cca 0.2 T) bol pozorovaný vznik demagnetizačného poľa, čo sa prejavilo počítačným natáčaním vektora magnetizácie proti pôsobeniu vonkajšieho magnetického poľa.

Uvedené skutočnosti demonštrujú niektoré možnosti Mössbauerovej spektroskopie pri štúdiu magnetických vlastností kovových skiel, ktoré v spojení s inými metódami kompletizujú súčasné predstavy o fyzikálnych vlastnostiach týchto materiálov.

T. Zemčík, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno: Relaxace amorfních slitin

Amorfní slitiny typu transitivity kov - metaloid, většinou na bázi Fe-B, jsou používány mj. jako měkká feromagnetika. V důsledku jejich termodynamické nestability se však jejich fyzikální vlastnosti při teplotní expozici nevratně mění. Jednou z vhodných metod sledování změn magnetických vlastností amorfních pásků se jeví Mössbauerova spektroskopie. Jako příklad byly prezentovány výsledky měření časových změn velikosti a směru střední efektivní indukce na jádře ^{57}Fe v režimu přerušovaného izotermního ohřevu. U slitin $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ a $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{10}\text{B}_{20}$ (poskytnutých FÚ CEFV SAV Bratislava) byly identifikovány nejméně dva stupně ireverzibilních relaxací. Z teplotní závislosti relaxačních dob v rozmezí 125 až 200 °C byly odvozeny aktivační enthalpie těchto procesů: u rychlejšího 130 až 170 kJ/mol, u pomalejšího 230 až 270 kJ/mol. Srovnání s aktivační enthalpií tvorby a migrace vakancí u autodifúze v krystalických i amorfních slitinách opravňuje domněnku, že v prvním případě jde o anihilační zakalených pseudovakancí, ve druhém pak o proces atomového uspořádání.

S. Havlíček, T. Zemčík, Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno: Krystalizace amorfních slitin Fe-Co-B Mössbauerovou spektroskopii

Kinetika krystalizace amorfního páska $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{10}\text{B}_{20}$ vyrobeného ve Fyzikálním ústavu CEFV Bratislava byla měřena přímo pomocí Mössbauerovské spektroskopie metodou vysokoteplotního scanningu.

Pro experiment byl použit zrenovovaný spektrometr s konstantní rychlostí, vyvinutý v ÚFM ČSAV před 20 lety. Přesto daná koncepce umožnila takovou stabilitu experimentu, že výsledky jednotlivých měření vysokoteplotního scanningu v trvání několika dnů až týdnů jsou dobře použitelné.

Získaná experimentální data byla fitována Johnson-Mehl-Avramiho kinetikou rovníci a získány charakteristické krystalizační doby a Avramiho exponenty. Z teplotní závislosti těchto časů byla stanovena aktivační enthalpie procesu, která je v dobré shodě s rezistometrickým měřením a přispívá tak k dokonalšímu poznávání krystalizačních procesů.

D. Brož, Ústav anorganické chemie ČSAV, Řež : Společná laboratoř Mössbauerovy spektroskopie na MFF UK

V současné době se na půdě matematicko-fyzikální fakulty UK v Praze zakládá laboratoř Mössbauerovy spektroskopie jako společné pracoviště MFF UK a ÚACH ČSAV. Přístrojové vybavení laboratoře je založeno na dvou spektrometrech maďarské výroby (KFKI Budapest). Řídící část spektrometrů i spektroskopická trasa jsou komerční. Sběr a zpracování dat je řešeno v systému CAMAC řízeném mikropočítačem SAPI-1. Spektra jsou akumulována v analyzátorové paměti fy KFKI, typ CAM 2.20-3, která umožňuje obsluhu čtyř nezávislých experimentů najednou. Hlavní částí systému pro akumulaci dat je řídicí jednotka spektrometru vlastní konstrukce, jejíž základní funkcí je generování adresy pro analyzátorovou paměť na základě signálů VCU, typ NZ-640/II, a dále přepínání módů amplitudová analýza/multiscalling pro jednu ze čtyř spektroskopických tras. Předzpracování spekter se děje v mikropočítači SAPI-1, který rovněž slouží jako terminál pro spojení s počítačem EC 1045 SVT ČSAV, kde probíhá vlastní zpracování spekter.

V současné době probíhají poslední práce na heliovém lázňovém kryostatů vlastní konstrukce.

OS elektronové a iontové spektroskopie

uspořádala dne 9.11.1988 ve Fyzikálním ústavu ČSAV pracovní schůzi na téma Rozpoznávání obrazů, již připravil a řídil Dr. J.Zemek, CSc. Na programu byla přednáška Dr.B.Lesiak-Orlowské z Ústavu fyzikální chemie PAV ve Varšavě, po níž následovala široká diskuse o aplikačních možnostech metody rozpoznávání obrazů. Z přednášky přinášíme stručné resumé.

B. Lesiak-Orlowská, Ústav fyzikální chemie PAV, Varšava : Application of the Pattern Recognition Method to Carbon KLL Auger Spectra

Metoda rozpoznávání obrazů byla původně vypracována pro potřeby vyhodnocování družicových snímků. Pomocí této metody bylo možné výrazně zvýšit rozlišení pořízených snímků. Ve spektroskopii byla použita pro vyhodnocování subtilních změn v jemné struktuře spekter v případě Augerovy elektronové spektroskopie. Jde o změny, které nemusí být pouhým okem postřehnutelné. Metoda pracuje se spektry změřenými na standardech. V uvedeném případě to byl grafit, karbidy a amorfni uhlík. Spektra určená k rozpoznání byla sejmuta s povrchu wolframu opatřeného tenkou vrstvou uhlíkového adsorbátu. Výsledky vyhodnocení ukázaly, že v prvních stádiích adsorpce dochází ke tvorbě karbidu na povrchu substrátu, zatímco pokročilejší stadia adsorpce odpovídají amorfni uhlíku. Dalším příkladem použití metody bylo řešení problému stárnutí u vybraných polymerů a interpretace změn ve tvaru linií příslušných Augerových spekter.

OS instrumentálních radioanalytických metod

uspořádala dne 28.11.1988 v ÚJV Řež radioanalytický seminář při příležitosti návštěvy významného odborníka v oboru radioanalytických metod a jaderné spektroskopie prof.Dr.Namika K. Arase z Middel East Technical University (METU). Prof.Aras získal doktorát na Massachusetts Institute of Technology. Dále po dobu tří let působil v Oak Ridge National Laboratory v oboru jaderné spektroskopie, kde se podílel na objevení několika radionuklidů paladia a jodu. Jako hostující profesor na University of Maryland se více než šest let zabýval využitím radioanalytických metod při kontrole životního prostředí. V současné době je vedoucím katedry studia ovzduší na METU a účastní se mezinárodního výzkumného programu "Použití radioanalytických a příbuzných analytických metod při studiu znečišťování životního prostředí pevnými odpady" koordinovaného Mezinárodní agenturou pro atomovou energii. Prof.Aras proslovil na semináři přednášku o odběru vzorků mlhy a stanovení stopových koncentrací prvků metodou instrumentální neutronové aktivační analýzy. Vzhledem k aktuálnosti předneseného tematu přinášíme podstatný výtah z uvedené přednášky jako samostatný referát na str. 13.

Seminář připravili Ing.J.Kučera a Ing.M.Vobecký ve spolupráci se závodní pobočkou ČSVTS ÚJV.

OS lokální elektronové mikroanalýzy

Komitéť pro elektronovou mikroskopii vytváří nový adresář pracovníků v oboru elektronové mikroskopie. Zájemci se přihlásí na adresu :

Ústav přístrojové techniky ČSAV
(k rukám s.Dr.Kolářika)
Královopolská 147
612 64 Brno

V přihlášce uvádějte adresu ústavu a obor, ve kterém pracujete.

KOMISE

Přístrojová komise

Přednáška Dr. Vogta na 8. čs. spektroskopické konferenci, věnovaná spektroskopickým databázím, vyvolala značný zájem účastníků, a protože může být zajímavá i pro ostatní členy Společnosti, publikujeme její zkrácené znění. Současně jsme požádali o možnosti přístupu čs. uživatelů do zahraničních databází Dr. Babku, pracovníka Čs. střediska automatizované výměny informací ÚVTEI, Praha. Rádi v Bulletinu otiskneme Vaše doplňující informace o dalších spektroskopických databázích, o zkušenostech s nimi, příp. návrhy na spolupráci na tomto poli.

Oba příspěvky publikujeme v části Referáty.

Ing. K. Volka, CSc.
vedoucí přístrojové komise

REFERÁTY

M. Yatin and N.K. Aras, Department of Chemistry, Middle East Technical University, Ankara, Turkey : Trace elements in fog water : their determinations and interpretations

INTRODUCTION

Fog is a disperse system consisting of small droplets suspended in air. If the dispersed phase is a suspension of solid particles, it is smoke or dust. Industrial emission gases, exhaust fumes of the internal combustion engines, chimney fumes from buildings and other sources contain a high proportion of suspended particles. In the air, these particles act as a condensation nuclei and enhances the formation of fog or rather smog in lower troposphere. In many studies, fogwater is found to be a hundred times more acidic than the rain water in the same area [1]. Previously, foggy overcast days were thought to provide a clean atmosphere from smog and pollution. On foggy days less pollution was registered because only ambient gases were detected, not the constituents contained in liquid water droplets. Pollutants in the air during a fog event can only be detected through the analysis of the collected fog water [1, 2]. To study the chemical constituents of fog is important not only assessing possible damage from fog but also for understanding cloud chemistry. Chemical reactions that take place in fog are quite similar to those in clouds and in the air. Studying cloud chemistry is thought to be important for formulating and testing acid rain models.

Knowledge of the distribution of trace elements in the fog permits an understanding of transport process, and also makes it possible to estimate the capacity of atmosphere to take up pollutants. A more comprehensive study may give more knowledge about the conversion of SO_2 and NO_x to sulfate and nitrate considering the role of trace metals as catalysts.

Some information is available for the composition of fog, cloud and rainfall collected in different parts of the world. An analysis of this data shows that even the hourly trace element concentrations and their ratios may change. Also trace element concentrations in fog are significantly higher than

cloud and rain water. One of the main reasons for this observation is that fog being located closer to the ground are generally exposed to higher ambient pollutant concentrations. Also because of their larger surface/volume ratio which permits enhanced diffusion of ions or gases, allowing more rapid saturation and therefore a higher concentration of these components or their reaction products. In general urban fogwater composition has larger trace element concentrations than rural area samples. Rural fogwater trace element (or in general ion concentrations) composition is more similar to that of cloudwater [4].

EXPERIMENTAL

We have selected Uludag mountain at Bursa as a collection area. Bursa which is in the northwest of Turkey (Cf. Fig. 1) is one of the cities in Turkey suffering from severe air pollution because of its fast, unorganized industrialization and geographical location. In the sample collection area sea, land and industrial sourced elements may be observed, this area has also both clean and polluted air depending on the season and the

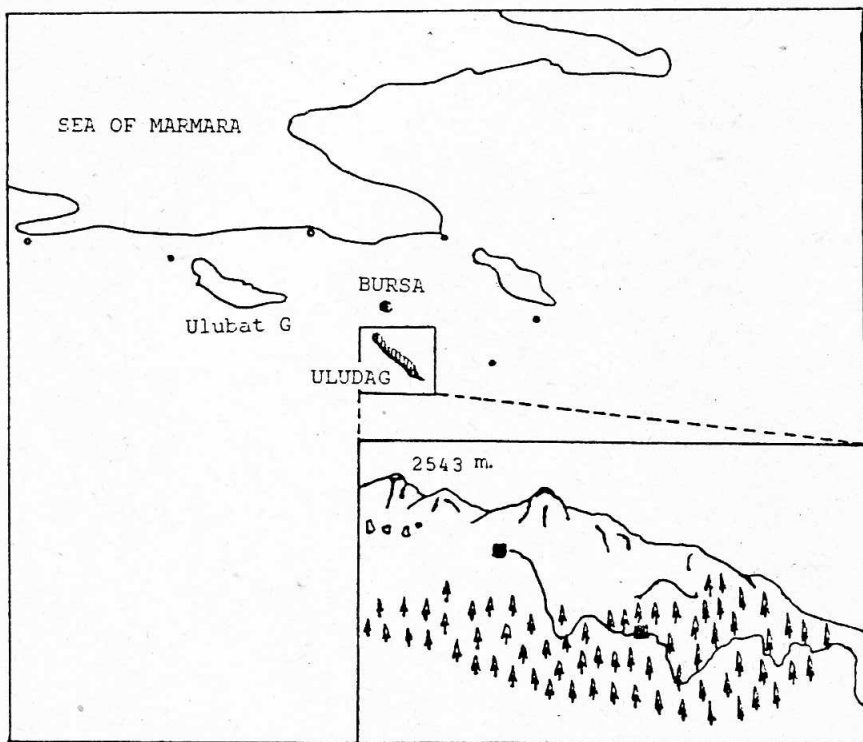


Fig. 1. Map of the District and Sampling Sites (■)

climate. Close to the top of Uludag mountain there is a very convenient meteorology station building, where fogwater sampling can be done easily (Meteorology site). There are many hotels around this site, although they were not open for the season. Another sampling site was selected two km away at 2200 m elevation close to an abandoned wolfram mine (Wolfram mine site). At the Wolfram mine site there is no local pollution source. Contrary to the Meteorology site, there are no trees at the Wolfram site. During the collection time all the groundlayer were covered by 1.5 meters of snow.

Three types of fog water collectors, which are schematically depicted in Fig. 2-4, were tested. Passive collector designed and built by us (Fig. 2) is the simplest one with no power supply needed, having, however, the lowest efficiency of the devices tested. Hoffman type rotating arm collector (Fig. 3) yielded increased efficiency. Vacuum cleaner collector (Fig. 4) offered the highest efficiency and possibility of measuring an air volume from which fog water is collected when connected to a flow meter. Liquid water content of the fog samples collected with the aid of the latter device amounted up to $0.33 \pm 0.03 \text{ g.m}^{-3}$.

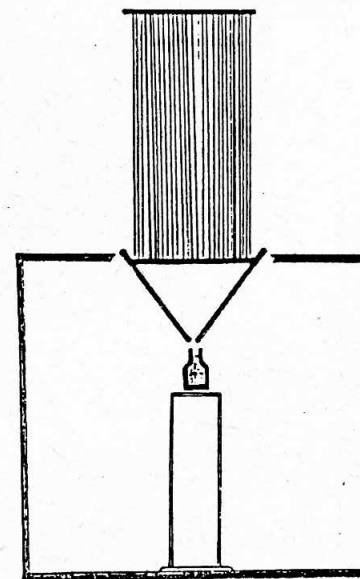


Fig. 2. Passive Collector

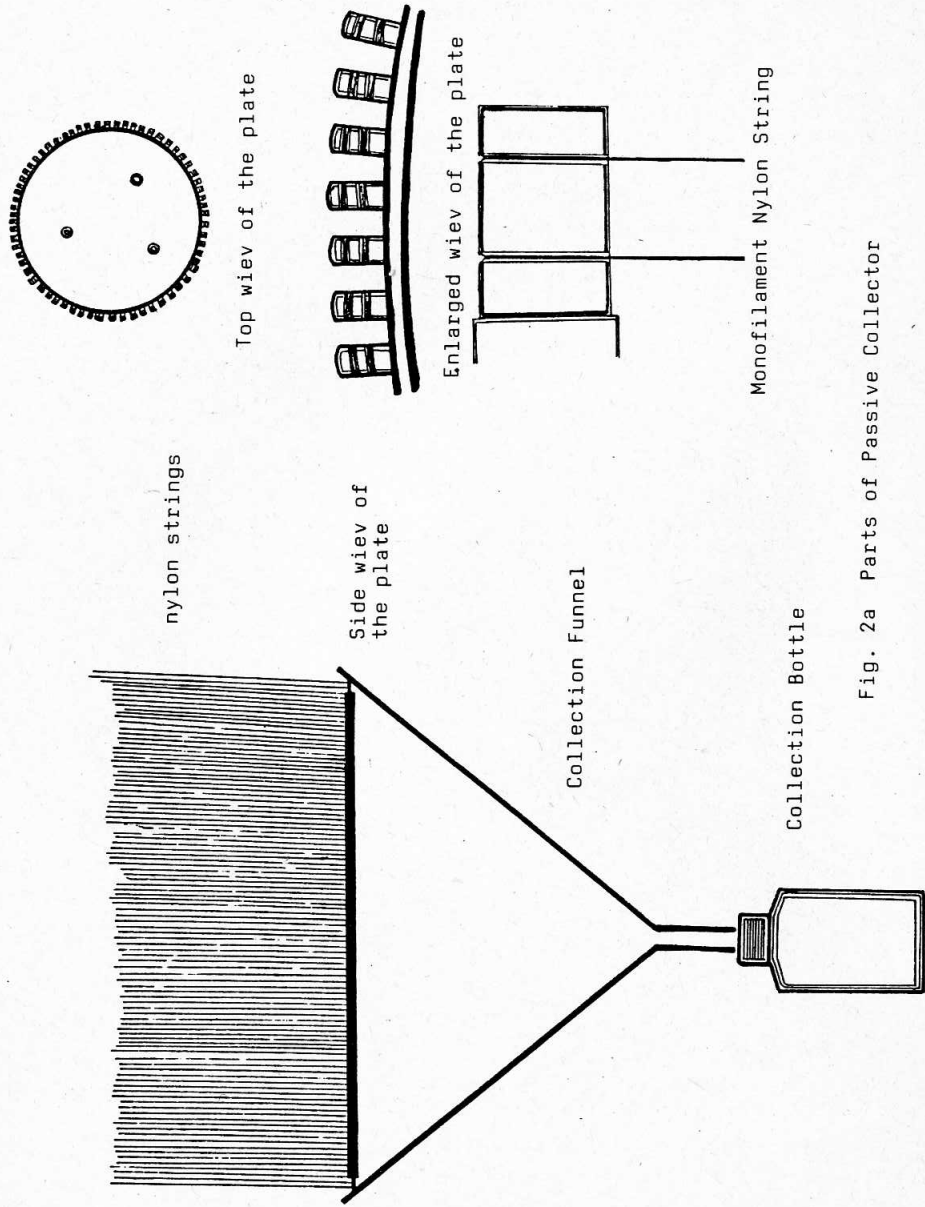


Fig. 2a Parts of Passive Collector

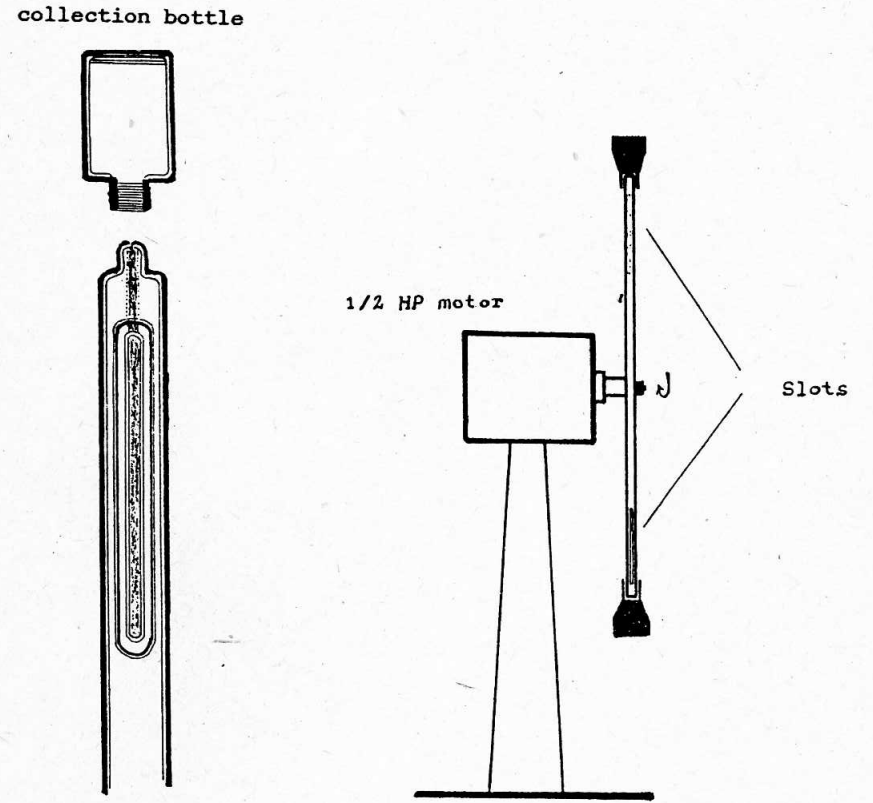


Fig. 3 Rotating Arm Collector

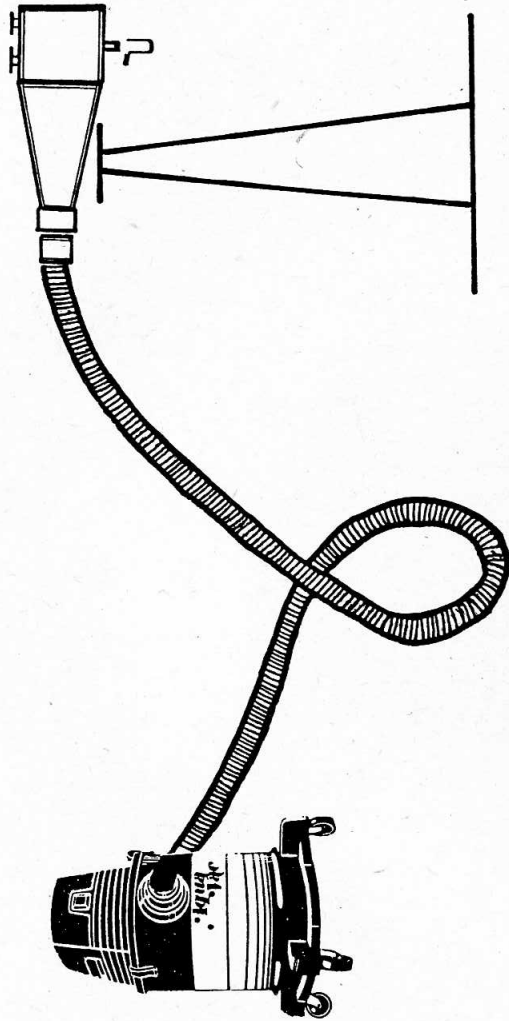
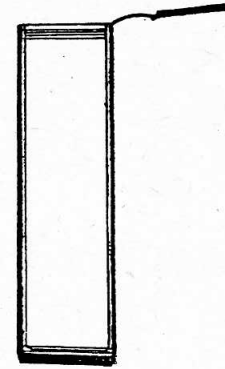


Fig. 4 Vacuum Cleaner Collector



Collection Bottle

Fig. 4a Parts of Vacuum Cleaner Collector

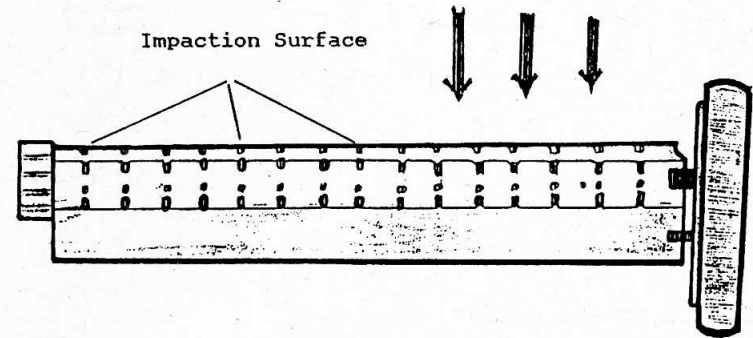


Fig. 4b Parts of Vacuum Cleaner Collector

All the collected samples were kept below 0°C. After returning back to the Laboratory in Ankara, they were kept in deep freeze until freeze drying. All the samples were filtered through Whatman filter paper to remove the coarse and gelatinous undissolved particles and handled according to a schematic flow diagram shown in Fig. 5. For instrumental neutron activation analysis known volumes of the filtered samples were transferred to pre-cleaned polybags in which the samples will be irradiated. Then the samples were flash frozen in liquid nitrogen. We cannot irradiate the liquid water samples at Triga Mark-II reactors. Therefore we preconcentrate the samples by freeze drying. Twenty four hours under a vacuum of 25 millitorr is needed to dry 10 ml sample to residue [6]. Freeze dried samples were taken out and placed into another clean polybag, open side of the outer polybags then were heat sealed. Except for iodine, no substantial losses of element studied were observed for freeze-dried samples, as it can be seen from Table 1.

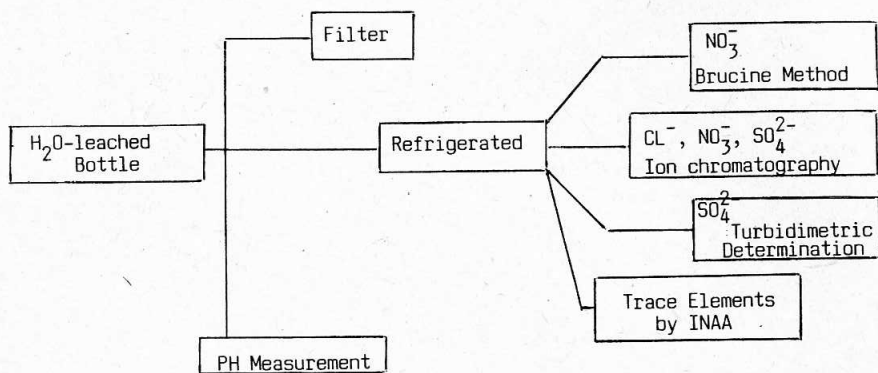


Fig. 5. A schematic flow diagram indicating fogwater sample-handling protocol and analytical methods

Table 1. Trace Element Retention Yields for Freeze-Dried Water

Element	Isotope	n	Range %	Average %
Na	Na-24	3	95.8-99.4	97.4±1.8
Sc	Sc-46	5	91.5-103.3	97.9±4.3
V	V-48	2	100.-100.8	100.4±0.3
Cr	Cr-51	4	94.3-98.5	95.9±2.0
Fe	Fe-59	1	...	101.1
Co	Co-60	6	94.2-100.0	97.5±2.2
Zn	Zn-65	1	...	102.6
As	As-74	6	94.8-98.5	96.3±1.8
Se	Se-75	6	93.5-100.0	96.2±1.8
Br	Br-82	3	97.4-100.8	99.3±1.7
Rb	Rb-86	4	99.5-103.6	101.2±1.8
Sr	Sr-85	1	...	101
Ag	Ag-100	1	...	98.1
Cd	Cd-109	4	9.9-113.8	102.0±8.0
Sb	Sb-124	6	96.7-99.7	98.6 ± 1.1
I	I-126	3	46.9-88.7	68.0 ± 1.0
Cs	Cs-137	1	...	99.3
Ba	Ba-133	6	91.8-100.6	97,7 3.0

INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

For the analysis of elements giving rise to short lived isotopes, sample and multielement standards were placed in rabbit tubes with a known amount of metallic nickel monitors. Samples were irradiated at the TRIGA-MARK II Nuclear Reactor on the campus of Istanbul Technical University, Institute of Nuclear Energy, for five minutes at a flux of $9.0 \cdot 10^{11}$ neutrons/cm²sec. At the end of irradiation the outer polybag was taken out and transferred into another clean polybag, since the same samples were used for long irradiations. After 3 days of cooling, samples and standards were irradiated again for 3 hours and gamma rays coming from the samples were counted 3-5 and 20-25 days after the end of irradiation. Long countings were done at METU with 15% HPGe. The FWHM at 1332.5 keV Co-60 gamma rays was 1.96 keV. Canberra 35 series MCA system was used for countings. Analysis of the gamma ray spectra were done by microSAMPO program using IBM-XT computer [7].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Elemental Concentrations in ppb(ng/ml) for 13 samples are given in Table 2. These are the results of both short and long irradiations. A brief discussion on our results can reveal the following patterns :

1. Differences in trace element concentrations between Wolfram and Meteorology sites

As seen in Table 2. Na, Al, Zn, Sc, As and Cs concentrations on both sites are similar. Since Na originated from the sea, it must have the same concentration on both sites and there is no reason for Al, Sc, Cs which are all crustal elements, to be higher on one site. Zinc in the atmosphere usually originates from the high temperature industrial emissions which are probably located at Bursa and this is why Zn concentrations are also similar on both sites.

All of the remaining elements except V and Mn on the Meteorology site have at the most two times higher concentration with respect to Wolfram site but V is forty times, Mn is five times, K and Cl are about seven times higher. The difference for V and Mn indicates that both elements originate from the hotels. Vanadium in the atmosphere mostly comes from oil-combustion, therefore the central heating systems of the hotels are the probable source of this element. Manganese usually takes a part among the crustal elements, but in some studies its origin was observed as anthropogenic activities [8]. Moreover, in many studies Mn has a good linear correlation coefficient with sulfate, and this leads to the idea that non-crustal manganese may originate from the combustion of fossile fuel. In our data set the high concentration of both V and Mn and 0.72 linear correlation coefficient between sulfate and Mn are in accordance with this idea. The difference for K and Cl desires a further study. Similar conclusions as above can be derived from crustal enrichment factors of elements that are given in Table 3.

Table 2. Average Concentrations of Elements in Fog Water

	Meteorology		Wolfram Mine	
	ng/ml	range(ng/ml)	ng/ml	range(ng/ml)
Na	1700±890	570-3100	1300±560	780-2100
Cl	1880±980	650-3360	12500±8400	7200-25000
Mn	19.3±12.8	5.5-50.5	4.8±3.6	1.68-9.12
Br	25.1±11.6	11.1-39.2	60±13	35.5-78.5
I	2.4±1.0	0.54-3.67	1.4±0.9	0.80-2.07
V	39±41	0.56-120	0.9±0.8	0.28-1.4
Al	230±164	96.6-525	198±41	169-227
K	990±702	184-1140	134±155	23.4-244
Fe	1320±1120	290-3110	936±340	15.4-38.2
Zn	243±114	77-403	170±72	81-260
Sc	0.49±0.29	0.13-0.85	0.33±0.11	0.19-0.48
Cs	15.1±8.4	2.9-22.6	9.1±2.4	5.8-11.2
Sb	0.48±0.21	0.26-0.88	-	-
As	14±15	1.2-44	13.4±2.1	-

Table 3. Crustal Enrichment Factors of Elements in Fog Water *

Element	Enrichment Factor (EF)**	
	Meteorology Site	Wolfram Site
Na	25±13	23±10
Cl	5170±2700	40000±26000
Mn	7.3±4.8	2.1±1.6
Br	3590±1660	9980±2160
I	1720±720	1160±750
V	104±100	2.8±2.4
K	17±12	2.7±2.7
Fe	7.1±6.0	6.9±2.5
Zn	1240±580	1010±430
Sc	7.8±4.6	6.2±2.0
Cs	1800±1000	1260±330
Sb	860±380	-
Al	1.00	1.00

* Calculations are based on Taylor's Crustal Abundances [10]

**

$$EF = \frac{(X/Al) \text{ sample}}{(X/Al) \text{ crust}}$$

2. Day and Night Differences on Meteorology Site

Samples taken between 19.20 and 6.20 hours are considered as night samples and others as day samples. The sun came up around 6.30 in the morning of the sampling day and the traffic on the road under the platform where we took the samples was starting at the same time. The central heating systems started around 7.30. There was no traffic at night and in some of the buildings heating systems were not operated.

Since we have only results for one 24 hour sampling period, it is not possible to reach many conclusions, but as seen in Table 4., Na, Cl Mn, Fe, Zn, Cs and Al concentrations more or less are the same in both day and night samples. Bromine, I and Sb are low in concentration in night samples. Bromine and I are known to be involved in photochemical reaction, during the day time they coalesce around the existing aerosols and fog droplets and in the night they leave these particles and droplets. This mechanism is not clearly understood [9].

Vanadium is lower in night samples because the "winter season" had not started in Uludag during our sampling period and the hotels were not heated in the night.

Table 4. Average Concentrations of Day and Night Samples on Meteorology Site (ppb)

Element	Night	Day
Na	1683 ±937	1200 ±700
Cl	1700 ±995	1880 ±920
Mn	18.7 ±18.5	19.3 ±11.1
Br	14.2 ±2.6	30.7 ±12.3
I	1.9 ±1.6	3.12 ±0.42
Sb	0.46 ±0.24	0.49 ±0.25
Fe	417 ±156	1550 ±1245
Zn	185 ±53	242 ±120
Sc	0.41 ±0.39	0.55 ±0.30
Cs	10.5 ±4.5	15.5 ±7.7
V	24 ±34	51 ±48
Al	190 ±210	180 ±105

3. The Sources of the elements in the collected fogwater

The sources contributing to the observed concentrations of the elements at our sampling site can be broadly classified as marine, crustal and anthropogenic. With the limited data we have, we at least roughly estimated the contributions of oil combustion and motor vehicle emissions on the observed V and Br concentrations. The results are summarized in Table 5.

Two main sources for atmospheric vanadium are crustal matter and oil combustion. Crustal vanadium is estimated by assuming all of the observed aluminium is from the crustal matter and using Taylor's abundance pattern [10]. In calculations, all of the non-crustal vanadium is assumed to be from oil combustion. This assumption is probably correct because, oil combustion is the only anthropogenic source in sampling site, other non-crustal sources do not emit significant vanadium and particles from these sources should be transported to considerable distance to reach our sampling site.

Similarly, contribution of motor vehicles are estimated by assuming all of the non-marine bromine is from the motor vehicles. Major sources of bromine in a rural atmosphere are either marine particles or motor vehicle emissions. Marine bromine is estimated by assuming all of the observed sodium is due to marine particles and by using Goldberg's compilation of sea water composition [11]. Our calculation shows that oil combustion accounts for more than 90% of observed vanadium at the Meteorology site and about 70% of that in the Wolfram site. The reason for the difference between the Wolfram and Meteorology sites is the close proximity of the latter to the central heating facility of the hotels as discussed earlier. The remaining vanadium originates from the crustal material. The major source for Br is the motor vehicle emissions which accounts for 90% of bromine in Meteorology and 85% in Wolfram sites. Marine bromine is about 10% and crustal bromine is negligible.

Table 5. Source of Bromine and Vanadium in Collected Fogwater at Bursa Uludag

Source	Meteorology Site		Wolfram Site	
	Br	V	Br	V
Earth Crust	1.2 ppb (0.05%)	0.16 ppb (0.43%)	0.17 ppb (0.28%)	0.28 ppb (33.04%)
Marine	2.3 ppb (9.84%)	-	8.64 ppb (14.40%)	-
Automobile Exhaust	21.4 ppb (90.11%)	-	51.2 ppb (85.32%)	-
Fuel Oil Fume	-	3.6 ppb (99.56%)	-	0.56 ppb (66.96%)

Non-marine bromine mostly originates from motor vehicle emissions. However, unlike vanadium, bromine is also emitted in significant quantities from coal combustion. Although, in most of the studies which involve atmospheric elements data suggest that motor vehicles emissions dominate observed bromine concentrations, there is no way to rule out coal influence in our data. Due to this, the estimated motor vehicle contributions on bromine is an upper limit rather than true values.

We have also estimated contribution of each source to the total mass and results are shown in Table 6. The crustal component is calculated by using observed aluminium concentration and Taylor's crustal abundances [10]. Marine component is estimated using observed sodium concentration and Goldberg's compilation [11] of seawater composition. Motor vehicle component is estimated by using non-marine bromine and literature on the composition of particles emitted from motor vehicles [12]. As discussed earlier, this is an upper limit for motor vehicle component. Oil component is estimated by using non-crustal vanadium concentration and literature information on the particles emitted from oil fired power plants.

Table 6. Estimated Contribution of the Several Sources to the Total Mass in Fogwater

	METEOROLOGY	WOLFRAM
Earth Crust	2.4 ppb	2.2 ppb
Marine	130 ppb	123 ppb
Fuel Oil	0.5 ppb	0.005 ppb
Motor Vehicle	180 ppb	452 ppb
Sulfuric Acid	7200 ppb	590 ppb

Table 6 shows that total mass of the fogwater mostly consists of sulfuric acid, marine materials and motor vehicle emission particles. Fuel oil and earth crust contribution to the total mass is negligible when compared to the others. Earth crust contribution is not dominant because all the ground were covered by the snow during the collection, emission of the crustal materials to the atmosphere was suppressed by the snow layer.

REFERENCES

1. J.M.Waldman, Science 218, 677 (1982)
2. B.Hilen, Env.Sci.Tec. 127, 117A (1983)
3. W.H.Benner, Atm.Env. 19, 1377 (1985)
4. J.W.Munger, D.J.Jacob, J.M.Waldman, M.R.Hoffmann, J.Geophy. Res. 88, 5109 (1983)
5. D.J.Jacob, R.Fang, Env.Sci.Tech. 18, 827 (1984)
6. S.H.Harrison, P.D.Lafleur, Anal.Chem. 47, 1685 (1975)
7. P.A.Aarnio, MicroSAMPO Gamma Spectrum Analysis Package User's Guide, Helsinki, Finland (1987)

8. J.Stanina, J.J.Mols, J.H.Board, Int.J.Env.Anal.Chem. 17, 161 (1982)
9. S.Fuzzi, R.A.Castillo, Chemical Composition of Radiation Fogwater at Albany and its relationship to Fog microphysics, Atm.Sci.Res.Cen. State U. of N.Y. Albany, N.Y. (1984)
10. R.Taylor, Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1273 (1972)
11. E.D.Goldberg, "The Oceans as a Chemical System" in the Sea, Ed. M.N.Hill, Vol. 1 Ch. 1. Interscience, N.Y. (1963)
12. J.M.Ondov, W.H.Zoller, G.E.Gordon, Environ. Sci. Technol. 16, 318 (1982)

J. Vogt, Universität Ulm, Sektion für Spektren- und Strukturdocumentation, Ulm : Computerized Spectroscopic Databases : MOGADOC and others

The lecture was presented at the 8th Czechoslovak Spectroscopic Conference in Ceske Budejovice on June 22, 1988. The aim of the talk was to report briefly about compilations in various spectroscopic fields.

Computerized Spectroscopic Databases :
MOGADOC and others

1. Some Definitions Concerning Databases
2. Mössbauer Spectroscopy
3. Mass Spectrometry
4. C13-NMR Spectroscopy
5. F19-NMR Spectroscopy
6. Spectra of Diatomic Molecules
7. Matrix Isolation Spectroscopy
8. Ultraviolet Spectroscopy
9. Infrared and Raman Spectroscopy
10. Microwave Spectroscopy
11. Gasphase Electron Diffraction
12. MOGADOC - Molecular Gasphase Documentation

1. Some Definitions Concerning Databases

bibliographic databases :

- only bibliographic data (authors, coauthors, titles of documents, sources)
- in various cases also keywords (descriptors) which characterize the content of the document

numeric databases :

- bibliographic data
- moreover numeric data for physical and/or chemical properties

spectroscopic databases :

- special numeric databases
- spectra in digital form

2. Mössbauer Spectroscopy

2.1. Hardcopy compilation

Mössbauer Effect Data Center at University of North Carolina, U.S.A.
Mössbauer Effect Reference and Data Journal

2.2. Computerized compilation

Mössbauer Effect Data Center at University of North Carolina, U.S.A.
MOSSBIB - Mössbauer Effect Reference
* bibliographic database with about 20 000
* citations since 1958
* 3 updates per year
* host : FIZ Karlsruhe

3. Mass Spectrometry

3.1. Hardcopy compilation

Mass Spectrometry Data Centre Nottingham
The Eight Peak Index of Mass Spectra
3rd Edition 1983
* 66 720 mass spectra of 52 000 compounds
* 7 bound volumes

3.2. Computerized compilations

Mass Spectrometry Data Centre Nottingham
Mass Spectrometry Bulletin
* bibliographic database, monthly updated
* 160 000 documents since 1966
* host : European Space Agency Frascati
Wiley and Sons and US National Bureau of Standards
MS Online
* 80 000 spectra of 70 000 compounds
* unregularly updates
* host : FIZ Karlsruhe

Max Planck Institute Mülheim
MASS-LIB

- * special spectral library in preparation
- * combination of various spectral libraries :

Wiley/NBS	(80 000 spectra)
MPI Mülheim	(10 000 spectra)
Steroids	(520 spectra)
CIVO-TNO	(1 500 spectra)

* critical evaluation of available spectra

K.Pfleger, H.Maurer, and A.Weber GC/MS-Tox
VCH Weinheim 1988

- * PC inhouse version of spectral library
- * spectra of 1500 toxicologically relevant
- * compounds (pharmaceuticals, poisons, metabolites)
- * retention indices also

4. C-13 NMR Spectroscopy

4.1. Hardcopy compilations

Sadtler Standard Spectra

W.Bremser, R.Gerhards, A.Hardt, and P.E.Lewis

C13 NMR Spectral Data

VCH Verlag, Weinheim 1987

* 58 100 spectra of 48 300 compounds on 235 microfiches

4.2. Computerized compilations

BASF, Ludwigshafen

C13-NMR-Nuclear Magnetic Resonance Database

* 66 000 unpublished spectra from BASF (Badische

Anilin- und Soda-Fabrik), GSF (Gesellschaft

für Biotechnologische Forschung) and others;

* chemical shifts, coupling constants, relaxation times ;

* host and magnetic tape service by STN Karlsruhe;

* annual updates

BASF and FIZ Karlsruhe

C13-NMR Spektrensammlung

VCH Weinheim 1988

* PC inhouse version in two parts

* 10 000 and 20 000 spectra respectively

Sadtler

13C NMR Library

* PC inhouse version with spectra for 24 000 compounds

5. F-19 NMR Spectroscopy

5.1. Hardcopy compilations

C.H.Dungan and J.R.van Waser

Compilation of Reported F-19 NMR Chemical Shifts :

1951 to Mid 1967

Wiley, New York (1970)

* chemical shifts for about 5000 compounds

J.W.Emsley, J.Feeny, and L.H.Sutcliffe

Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Vol. 7, Pergamon, New York (1971)

* chemical shifts, coupling constants

V.Wray

Annual Reports on NMR Spectroscopy

Vol. 14, Academic Press, London (1983)

* update of previous volume (1979-81)

* chemical shifts and coupling constants

5.2. Computerized compilations

F.J.Weigert and K.J.Karel

Fluorine NMR database

J.Flourine Chem. 37 (1987) 125

* prepared by du Pont de Nemours, U.S.A.

* chemical shifts (3 000) for about 500 neutral

* perfluoro hydrocarbons

* no coupling constants

FNMR, a 19F Spectral Database

Preston Scientific Ltd., Manchester (1986)

6. Spectra of Diatomic Molecules

6.1. Hardcopy compilations

(mainly for ultraviolet and visible spectral range)

R.F.Barrow et.al.

Diatomic Molecules - A Critical Bibliography

of Spectroscopic Data

Centre National de la Recherche Scientifique, Paris

G.Herzberg

Molecular Spectra and Molecular Structure

I. Spectra of Diatomic Molecules

Van Nostrand, New York (1950)

K.P.Huber and G.Herzberg

Molecular Spectra and Molecular Structure

IV. Constants of Diatomic Molecules

Van Nostrand, New York (1979)

* update of Herzberg's book from 1950

7. Matrix Isolation Spectroscopy

7.1. Hardcopy compilations

M.E.Jacox

Ground State Vibrational Energy Levels of Polyatomic

Transient Molecules

J. Phys. Chem. Ref. Data 13 (1984) 945

* also results from other methods included

D.W.Ball, Z.H.Kafafi, L.Fredin, R.H.Hauge, and

J.L.Margrave

A Bibliography of Matrix Isolation Spectroscopy 1954-1985

Rise University Press, Houston (1986)

8. Ultraviolet Spectroscopy

8.1. Hardcopy compilation

Sadtler Standard Spectra

8.2. Computerized compilations

J.T.Clerc

UV-Spektrensammlung

VCH Weinheim 1987

* PC inhouse version with 1 000 spectra

Sadtler

UV/Visible Peak Table Search Library

* PC inhouse version for 60 000 spectra

9. Infrared and Raman Spectroscopy

9.1. Hardcopy compilations

C.N.R.Rao, S.K.Dikshit, S.A.Kudchadker, D.S.Gupta,

V.A.Narayan, and J.J.Comeford

Bibliography of Infrared Spectroscopy through 1960

NBS Special Publication 428, 1976

* annotated index for 25 000 compounds

T. Shimanouchi

Tables of molecular vibrational frequencies
e.g. J. Phys. Chem. Ref. Data 9 (1980) 1149
* series of 10 articles with critically
evaluated wavenumber

Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen
Volume I, Part 2: Molekeln I
Springer, Berlin 1951

I. Suzuki and M. Tasumi
Infrared and Raman Spectroscopy Literature Database :
A Bibliography Covering the Period ...
e.g. J. Mol. Struct. 155 (1986) 1 - 406
* only bibliographic data

Sadtler Standard Spectra

R.G.J. Miller and H.A. Willis
IRSCOT - Infrared Structural Correlation Tables
Heyden, London

R. Mecke and F. Langenbacher
Infrared Spectra of Selected Chemical Compounds
Heyden, London

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie,
Dortmund, and DMS Scientific Advisory Board, London
Documentation of Molecular Spectroscopy
Verlag Chemie Weinheim
* infrared spectra on annotated paper cards

B. Schrader and W. Meier
Raman/IR Atlas
VCH Weinheim 1974-1977
* 1 000 spectra of mainly organic compounds in three volumes
* new volume with spectra of inorganic compounds planned

N.N. Greenwood, E.J.F. Ross, and B.P. Straughan
Index of Vibrational Spectra of Inorganic and
Organometallic Compounds
Butterworths, London 1972-1977
* 3 volumes

M. Passlack, W. Bremser, M. Beckmann, and H. Wagner
Infrared Spectral Data
VCH Weinheim 1986
* 5 700 spectra of 5 500 compounds on 96 microfiches

Merck/Bruker
Merck FT-IR Atlas - A Collection of FT-IR Spectra
VCH Weinheim (1988)
* 3 000 normalized absorbance spectra

9.2. Computerized compilations

Sadtler Digital Spectra Libraries
* for IBM compatible personal computer
* and various Fourier transform spectrometer

Various digital spectral libraries
offered by producer of FT-IR instruments
* many spectra in various libraries coincide

BASF, Ludwigshafen
IR-Data Base
* in preparation
* host : FIZ Karlsruhe

10. Microwave Spectroscopy

10.1. Hardcopy compilations

B. Stack, R. Mutter, C. Spreter, K. Kettemann,
A. Boggs, M. Botskor, and M. Jones
Bibliography of Microwave Spectroscopy 1945-1975
Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik Karlsruhe:
Physics Data No. 9-1 (1977)
* annotated bibliography

B. Starck
Molecular Constants from Microwave Spectroscopy
Landolt-Börnstein New Series II, Vol. 4
Springer, Berlin (1967)
* critically evaluated rotational constants, dipole
moments, nuclear quadrupole coupling constants, and
magnetic properties for gaseous compounds

J. Demaison, W. Hüttner, B. Starck, I. Buck,
R. Tischer, and M. Winnewisser
Molecular Constants from Microwave, Molecular Beam,
and Electron Spin Resonance Spectroscopy
Landolt-Börnstein New Series II, Vol. 6
Springer, Berlin (1974)
* supplement to Landolt-Börnstein II/Vol. 4

J. Demaison, A. Dubrulle, W. Hüttner, and E. Tiemann
Molecular Constants mostly from Microwave, Molecular
Beam, and Electron Resonance Spectroscopy
Landolt-Börnstein New Series II, Vol. 14a
Springer, Berlin (1982)
* critically evaluated spectroscopic constants
for diamagnetic gaseous compounds;
supplement to Landolt-Börnstein II/Vol. 6

J.M. Brown, J. Demaison, A. Dubrulle, W. Hüttner,
and E. Tiemann
Molecular Constants mostly from Microwave, Molecular
Beam, and Electron Resonance Spectroscopy
Landolt-Börnstein New Series II, Vol. 14b
Springer, Berlin (1983)
* critically evaluated spectroscopic constants
mainly for paramagnetic gaseous compounds;
supplement to Landolt-Börnstein II/Vol. 6

M.S. Cord, M.S. Lojko, and J.D. Petersen
Microwave Spectral Tables
National Bureau of Standards Monograph 70
* spectral atlas

Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest (I to XXII)

J.Phys.Chem.Ref. Data

- * spectroscopic constants and partly frequency listings for about 150 compounds

B.Mez-Starck, R.Mutter, and J.Vogt
Microwave Catalogue

Private Communication, University of Ulm

- * loose leaflet collection of about 16 000 pages;
- * frequency listings, spectroscopic and structural parameters for about 2 300 compounds
- * four updates per year

10.2. Computerized compilations

Sektion für Spektren- und Strukturdocumentation,
University of Ulm

MAGADOC - Molecular Gasphase Documentation

- * inhouse version in preparation for IBM compatible personal computers and VAX computer systems;
- * see also Sect. 12

R.L.Poynter, and H.M.Pickett

Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line catalog

Appl. Opt. 24 (1985) 2235

- * frequency listings for 151 atomic and molecular species in the frequency range up to 10 THz (30 μ)

11. Gasphase Electron Diffraction

11.1. Hardcopy compilations

I.Buck, E.Maier, R.Mutter, U.Seiter, C.Spreter, B.Starck, I.Hargittai, O.Kennard, D.G.Watson, A.Lohr, T.Pirzadeh, H.G.Schirdewahn, and Z.Majer
Bibliography of Gas Phase Electron Diffraction 1930 - 1979
Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik Karlsruhe:
Physics Data No. 21-1 (1981)

- * annotated bibliography

E.Herde, E.Maier, B.Mez-Starck, R.Mutter, U.Seiter, C.Spreter, I.Hargittai, D.G.Watson, A.Lohr, and G.J.Selz
Bibliography of Gas Phase Electron Diffraction.

Supplement 1980 - 1982

Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik Karlsruhe:
Physics Data No. 21-2 (1985)

- * supplement to annotated bibliography from 1981

J.H.Callomon, E.Hirota, K.Kuchitsu, W.J.Lafferty, A.G.Maki, C.S.Pote, I.Buck, and B.Starck
Structure Data of Free Polyatomic Molecules.
Landolt-Börnstein New Series II, Vol. 7
Springer, Berlin (1976)

- * critically evaluated structural parameters

J.H.Callomon, E.Hirota, T.Iijima, K.Kuchitsu, W.J.Lafferty, B.Mez-Starck, and R.Mutter
Structure Data of Free Polyatomic Molecules.
Landolt-Börnstein New Series II, Vol. 15
Springer, Berlin (1987)

- * supplement to Landolt-Börnstein II/Vol. 7

B.Mez-Starck, R.Mutter, and J.Vogt
Gas Phase Electron Diffraction Catalogue
Private Communication, University of Ulm
* loose leaflet collection of about 3 000 pages;
* structural parameters for about 1 900 compounds;
* two updates per year

11.2. Computerized Compilation

Sektion für Spektren- und Strukturdocumentation,
University of Ulm

MOGADOC - Molecular Gasphase Documentation

- * inhouse versions in preparation for IBM compatible personal computers and VAX computer systems;
- * see also next Sect.

12. MOGADOC - MOlecular GASphase DOcumentation

- annotated bibliographic database for high resolution molecular spectroscopy and gasphase structure determination
- implementation of numeric data for internuclear distances and bond angles started
- in cooperation with Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik in Karlsruhe

content :

- gasphase electron diffraction literature (1930-1987)
- + microwave spectroscopy literature (1975-1987)
- + some high resolution infrared papers
- + some papers about diatomic molecules
- + some force constant papers

in total 14 000 annotated papers for 4 000 compounds

backlog in order of priority :

- microwave spectroscopy (1945-1974)
- high resolution infrared spectroscopy (1981-1987)
- force constant papers only for high resolution spectroscopy and gasphase structure determination

characterization of papers by means of keywords :

- controlled vocabulary (acronyms)
- acronyms form a hierarchical system
- coverage of following fields :

- 0 classification molecular type
- 1 methods
- 2 spectra and assignment
- 3 rotational constants and rotationvibration interaction
- 4 structure of free molecules
- 5 quadrupol hyperfine structure
- 6 Zeeman effect of diamagnetic molecules
- 7 technical aspects of microwave spectroscopy
- 8 dipole moments
- 9 Stark effect
- 10 collisional effects
- 11 intensity measurements and line shapes
- 12 large amplitude motions : internal rotations, ring puckering, inversion, pseudo rotation, quasilinear and quasisymmetric molecules, loosely bound molecules

- 13 laser technique
- 14 electron diffraction : theory, procedures
- 15 electron diffraction : experimental details
- 16 theoretical calculations
- 17 specific isotopic species
- 18 spectra of linear paramagnetic molecules
- 19 spectra of bent paramagnetic molecules
- 20 Zeeman effect of paramagnetic molecules
- 21 preparation of unstable molecules
- 22 astrophysical observations (including environmental studies)
- 23 force constants
- 24 theory on rotation vibration spectroscopy
- 26 type of publications

M. Babka, ÚVTEI, Praha : Služby čs. SAVI v oblasti spektroskopie

Čs.středisko automatizované výměny informací (SAVI) je organizačním útvarem ÚVTEI (Ústředí vědeckých, technických a ekonomických informací) a jako specializovaná služba umožňuje již od roku 1981 využívat zahraniční počítačové sítě a báze dat jak v zemích RVHP tak v nesocialistických státech. Kromě dialogového zpřístupňování informací, uložených na zahraničních počítačích, plní SAVI některé další funkce (např. přenos dat obchodního charakteru aj.).

V současné době je prostřednictvím SAVI v dialogovém (on-line) režimu přístupno cca 600 bází dat s rozmanitým tematickým zaměřením. Báze jsou uloženy na výpočetní technice těchto databázových center :

<u>Název centra:</u>	<u>Lokace:</u>	<u>Zaměření:</u>
MCVTI	Moskva	polytematické
VINITI	Moskva	věda a technika
INION +	Moskva	společenské vědy
GPNTB	Moskva	věda a technika
CINTI	Sofie	lékařství
DATASTAR	Bern	polytematické
DIALOG-IRS	Palo Alto (USA)	polytematické
FIZ	Frankfurt	polytematické
QUESTEL	Paříž	polytematické
WEFA	Frankfurt	makroekonomické ukazatele
PFDS	Londýn	obchod, ekonomika
ORBIT	McLean (USA)	polytematické
MIC	Stockholm	lékařství
IAEA *	Vídeň	jaderné obory, zemědělství

+ Přístup do centra INION je zabezpečován prostřednictvím Základní knihovny - Ústředí vědeckých informací ČSAV, pro uživatele ze SSR prostřednictvím Ústřední knihovny SAV.

* Využití centra IAEA zajišťuje decentralizovaně Ústřední informační středisko pro jaderný program (báze INIS) a Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství (báze AGRIS).

Přístup do databázových center (s výše uvedenou výjimkou) má každá čs.organizace, která uzavře s ÚVTEI hospodářskou smlouvu a získá souhlas nadřízeného resortního orgánu a SKVTŘI. Prostřednictvím těchto smluvních organizací (většinou odvětvových informačních středisek) pak mohou služby SAVI využívat všechny čs.organizace. Podmínkou je, že požadované informace nejsou běžně dostupné v síti VTEI v ČSSR (např. v databázovém centru ÚVTEI) a že nebudou sloužit soukromým účelům.

Devizově zabezpečuje tyto služby SKVTŘI, která také stanoví do jakého finančního objemu lze služby schválené organizaci poskytovat. Hospodářským a příspěvkovým organizacím pak ÚVTEI korunově fakturuje náklady v zahraničí. V roce 1989 lze předpokládat určité změny v tom, že SKVTŘI bude v některých případech požadovat devizový podíl od uživatele resp. resortního orgánu. Služby středisek VINITI, INION, GPNTB a CINTI jsou prozatím bezplatné.

Uživatelům z řad Čs.spektroskopické společnosti jsou podle výše zmíněných pravidel přístupny všechny zahraniční báze. I když spektroskopie prolíná různými obory, nebudou samozřejmě všechny báze stejně užitečné. Středem zájmu se pravděpodobně stanou následující báze dat :

Chemical Abstracts Search (CAS)

Producent : Chemical Abstracts Service, USA
 Centrum : ÚVTEI, DATASTAR, DIALOG, QUESTEL, FIZ
 Retrospektiva : od roku 1967 (v ÚVTEI od 1981)
 Typ báze : bibliografická

Nejrozsáhlejší a nejznámější báze dat odkazující na celosvětovou literaturu z oblasti chemie, chemického inženýrství a částečně i chemického průmyslu. CAS sleduje okolo 14 000 časopisů ze 150 států a patentovou literaturu 27 států. Spektroskopie je v bázi zařazena do samostatné tematické sekce 73 - Optical, Electron and Mass Spectroscopy, and Other Related Properties. Bližší podrobnosti o bázi a jejím využívání (zejména v databázovém centru ÚVTEI) obsahuje lit. 2.

SPECTRA

Producent : National Bureau of Standards, V.Británie
 Centrum : QUESTEL
 Objem báze : cca 40 000 sloučenin
 Typ báze : faktografická

Báze udává hmotnostní spektra sloučenin spolu s molekulárními vzorci a registračními čísly CAS. Práce s daty probíhá pomocí systému DARC, který umožňuje vyhledávání struktur a substruktur chemických látek a to buď na základě alfanumerického definování strukturního vzorce, nebo aplikací grafiky. Ve vazbě na bázi spektrálních údajů pak DARC dovoluje standardní i grafické znázornění hmotnostních spekter ve vztahu k strukturnímu diagramu nebo např. i grafické porovnávání dvou spekter apod. DARC je propojení na bibliografické báze dat (např. CAS), kde pomocí registračních čísel látek může vyhledat odkazy na publikace.

C-13-NMR Data Base

Producent : BASF AG, NSR
 Centrum : FIZ
 Objem báze : cca 60 000 spekter
 Typ báze : faktografická

Báze slouží k identifikaci chemických struktur nebo substruktur pomocí jejich spekter C-13-NMR. U vyhledaných látek se zobrazuje vždy registrační číslo CAS, molekulová váha, strukturní vzorec (semigraficky), citace pramene a dále údaje o spektru. Protože tatáž látka mohla být sledována v různých experimentálních podmínkách, jsou druhá a další naměřená spektra připojena k základnímu jako "dceřinná" a mohou být v případě zájmu uživatele zobrazena. Systém dále umožňuje metodou SAHO vyhledávat i sloučeniny, které mají spektra podobná definovanému, nebo definovat a najít substrukturní pomocí kódů HOSE resp. HORD.

Beilstein Handbook

Producent : Beilstein Institut, NSR
Centrum : ORBIT
Retrospektiva : aktuální stav
Typ báze : faktografická

Centrum ORBIT připravuje v brzké době uvedení do provozu počítačové verze známé "Beilstein Handbook", která monitoruje organické sloučeniny a uvádí jejich fyzikální vlastnosti, popisuje chemické reakce a způsoby přípravy k laboratorním i průmyslovým účelům. Udává i odkazy na původní pramen. Producent klade velký důraz na přesnost, a proto jsou všechna data podrobena kontrole a kritickému zkoumání přímo v Institutu předtím, než jsou do báze zařazena. Některé sloučeniny jsou charakterizovány až 400 údaji, z nichž mnohé mohou sloužit i jako vyhledávací hledisko. Pro 60 údajů lze aplikovat i numerické vyhledávání. Přesné technické a cenové podmínky využívání této báze zatím nejsou známy.

Není možné přesně určit, které báze jsou a které nejsou vhodné pro celý obor. Výběr báze je jedna z fází přípravy konkrétního, úzce specifikovaného dotazu do zahraničníchází dat a dlužno podotknout, že někdy značně obtížná. Pro základní orientaci v dostupných bázích přes če. SAVI slouží lit. 1. Zde jsou na závěr pouze heslovitě (název, tematika) zmíněny další báze, které nějakým způsobem souvisí s problematikou spektroskopie.

Analytical Abstracts - analytická chemie
Biosis Previews - biologie, biochemie, biofyzika
Chemical Exposure - chemické látky v živých organismech
Compendex - technické obory vč. měření, geologie a výpočetní techniky
Dissertation Abstracts - doktorské disertace USA všech oborů
Geobase - geologie, geochemie, geofyzika
Heilbron - základní vlastnosti chemických látek
Buyers Messen, Regeln - výrobci měřicí techniky NSR a Rakouska
Chemical Journals of ACS - plné texty časopisů Amer.Chem.Soc.
Dechema Equip Suppliers - výrobci zařízení pro chemii
Inspecc - fyzika, elektrotechnika a elektronika
Physics Briefs - fyzika a související obory
MSIS po nauč.-issled.rabotam - disertace RVHP
Biologija - biologie, mikrobiologie, genetika, ekologie
Chimija - teoretická a aplikovaná chemie
Metrologija - metrologie a měřicí technika
Fiziko-chimičeskaja biologija - bioorganická chemie, biofyzika

Literatura :

1. Přehled bází dat VTEI zpřístupňovaných čs. uživateli III. Praha, ÚVTEI 1988, 150 s
2. Kadleček J. : CA-Search. Příručka pro uživatele, Praha ÚVTEI 1984, 95 s

M. Závětová, Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Zpráva o 20.sjezdu sovětských spektroskopiků

Ve dnech 20. - 24.9.1988 se v Kyjevě konal jubilejní 20.všesvazový spektroskopický sjezd organizovaný vědeckou radou AV SSSR Spektroskopie atomů a molekul, Ústavem polovodičů AV USSR a ministerstvem školství USSR spolu s Kyjevskou státní universitou. Sjezdu se účastnilo cca 750 pracovníků z celého Sovětského svazu.

Slavnostní zahájení proběhlo v krásném prostředí právě obnovené kyjevské opery. Nový předseda Sovětu pro spektroskopii akademik K.K.Rebane zahájil zhodnocením záslužné, dlouholeté činnosti odstupujícího předsedy, člena korespondenta S.L.Mandelštama. Výborná historická přednáška akademika M.A.Eljaševiče, věnovaná 75.výročí Bohrové teorie a vztahu této teorie ke spektroskopii, otevřela odbornou část konference. K.K.Rebane referoval o prostorově-časové holografii supravodičů a V.E.Zvev o spektroskopii vysokého rozlišení plynů, znečišťujících ovzduší a o monitorování životního prostředí pomocí laserů.

Každý den byl zahájen plenárním zasedáním, kde odezněly 2 pozvané referáty, věnované aktuálním otázkám širšího zájmu. Z výčtu názvů těchto přednášek je patrné tematické zaměření sjezdu : Struktura a optické vlastnosti vysokoteplotních supravodičů (V.B.Timofeev), Nový typ excitace v polovodičích se střední silou elektron-fononové vazby (M.S.Brodin, I.V.Blonskij), Rozptyl záření na fononových a elektronových excitacích v neuspořádaných polovodičích (M.J.Valach, M.P.Lisica), Spektroskopie antiferromagnetik se sníženou dimensí struktury (V.V.Eremenko, V.V.Šapiro), Spektroskopické studium struktury a dynamiky molekul (V.V.Smironov), Femtosekundová laserová spektroskopie biologických molekul (J.A.Matveec), Ionty s vyšší valencí v astrofyzikálním plazmatu (L.P.Presnjakov, A.M.Urnov). Jednání pak pokračovala plenárními přednáškami v 5 paralelních sekcích, kde se vystřídaly atomová spektroskopie, molekulová spektroskopie, spektroskopie pevných látek, spektrální analýza, metody a prostředky spektroskopie.

Odpolední zasedání byla věnována původním sdělením (více než 850), orálními a vývěskovými, která probíhala v 6 paralelních sekcích. Tematicky byla sdělení soustředěna do následujících okruhů : otázky teorie atomu, atomové konstanty, ionty s vyšší valencí, studium atomů pomocí laserů, elementární procesy v plazmatu a plynech, teorie molekulárních spekter, spektroskopie malých molekul, spektroskopie dvouatomových molekul, spektroskopie vysokého rozlišení a spektra excitovaných stavů, elektronová spektra mnohoatomových molekul, Ramanova spektroskopie mnohoatomových molekul, spektra molekul významných v biologii, vysokoteplotní supravodiče a teorie fázových přechodů, elektronové vlastnosti pevných látek, nelineární efekty a rozptyl záření, spektroskopie příměsí v pevných látkách, spektroskopie povrchů

a dvourozměrných systémů, spektroskopie neuspořádaných systémů, atomová absorpční analýza, laserové metody ve spektrální analýze, ochrana životního prostředí, induktivně vázané plazma (atomová a molekulová spektrální analýza), využití spektrální analýzy v lékařství, geologii aj., metody a prostředky spektroskopie, zpracování výsledků.

Velká převaha referátů z molekulové spektroskopie a ze spektroskopie pevných látek souvisí s místem konání sjezdu; v Kyjevě mají tyto obory dlouholetou a úspěšnou tradici. Autorka zprávy se zúčastnila jednotlivých přednášek ve 2 paralelních sekcích spektroskopie pevných látek. Objektem studia byly nejen krystalické látky, ale i materiály se sníženou symetrií a amorfní látky, významné příspěvky byly vypracovány na polovodičových supermřížkách a na jednodušších tenkovrstvých strukturách. Referáty měly vesměs vysokou úroveň, jistě i díky tomu, že u mnohých byl mezi autory vedle technologa a experimentátorů i teoretik, který většinou výsledky prezentoval. Takové složení autorského kolektivu umožňuje ovšem využít naměřených experimentálních výsledků nejen k tvorbě a ověření teoretických modelů, ale i k osvědčenějšímu hledání možných aplikací. Někteří účastníci referovali o výsledcích, které získali při studijních pobytech na pracovištích v USA a v západní Evropě.

I po formální stránce měla většina referátů velmi dobrou úroveň. Ať již šlo o diapositivy, kvalitu obrázků při zpětné projekci, nebo o vývěsky, kde využití počítačové grafiky nebylo rozhodně výjimkou. Během konference nebyl pořádaný společenský večer, ale o seznámení s historií i současností dnešního Kyjeva bylo bohatě postaráno. Každý den bylo možno účastnit se některé z mnoha exkurzí nebo navštívit divadla, koncerty, galerie a kina. Neúnavní a obětaví pořadatelé sjezdu vytvořili příjemné, přátelské a živými diskusemi nabitě prostředí. Jubilejní sjezd sovětských spektroskopiků byl po všech stránkách nesmírně poučnou akcí.

M. Pisárčik, Ústav anorganické chemie CCHV SAV, Bratislava : Súčasný stav a trendy vývoja techniky Ramanovej spektroskopie

V roku 1988 sme si 7. novembra pripomenuli 100-ročné výročie narodenia významného indického fyzika Chandrasekhara Venketa Ramana, ktorého meno je spojené s významnou metódou vibračnej spektroskopie. Keď v roku 1930 dostal Raman za objav a experimentálny dôkaz kombinačného rozptylu Nobelovu cenu za fyziku, pri tejto príležitosti vo svojej prednáške hovoril o podnate, ktorý ho inšpiroval k úvahám o rozptyle žiarenia na molekulách. V lete roku 1921 bol v Európe a obdivoval krásnu modrú farbu Stredozemného mora. Pri úvahách o príčine sfarbenia morskéj vody prišiel k záveru, že tento jav má pôvod v rozptyle svetla na molekulách vody. Po návrate do Kalkuty začal s pokusmi s rozptylom svetla v kvapalinách. Až v roku 1928 sa mu podarilo experimentálne dokázať prítomnosť zložiek so zmenenou vlnovou dĺžkou v žiarení, rozptýlenom kvapalinou. Tým potvrdil existenciu analógie Comptonovho efektu (objaveného v roku 1923) pri rozptyle viditeľného žiarenia na molekulách. O tomto objave referoval v krátkom oznámení spolu s K.K. Krischnanom v Nature

31. marca 1928. Ďalšia publikácia sa objavila v tom istom časopise 21. apríla. Súčasne v tom istom roku objavili ten istý jav pri rozptyle svetla na kryštáloch kremeňa sovietski fyzici G. Landsberg a L. Mandelštam a publikovali ho 9. júla toho istého roku v Comptes Rendus des Seances de L'Académie de Sciences. Sovietski autori nazvali objavený efekt kombinačným rozptylom žiarenia. Od prvej publikácie Ramana sa od marca do júla 1928 objavilo ďalších 16 článkov o tomto jave od rôznych autorov. Označenie "Ramanov efekt" zaviedol Ramanov spolupracovník L.A. Ramdas vo svojom článku 14. júla 1928. Od tej doby sa používajú termíny Ramanov rozptyl a Ramanové spektrá pre túto oblasť vibračnej spektroskopie. Sovietska literatúra do šesdesiatich rokov dôsledne používala označenia kombinačný rozptyl a spektrá kombinačného rozptylu.

Pôvodné experimentálne zariadenie, potrebné na získanie Ramanových spektier nebolo veľmi náročné. Spektrá sa budili niektorou, vhodným filtrom separovanou čiarou ortuťovej výbojky a rozptýlené žiarenie sa rozkladalo viachranolovým spektrogramom s fotografickou registráciou spektra. V tom čase už bola na chemických pracoviskách dosť rozšírená metóda emisnej atómovej spektroskopie, takže adaptácia tohoto zariadenia na Ramanov spektrogram nebola veľkým problémom. Dôkazom rýchleho rozšírenia Ramanovej spektroskopie je okolo 2000 prác publikovaných z tejto problematiky v 12-ročnom období po objave Ramanovho javu. Limitujúce faktory dané výbojkovou excitáciou, nie veľmi priaznivý pomer signálu k pozadiu pri fotografickej registrácii, dlhé expozičné časy (v extrémnych prípadoch niekoľko desiatok hodín) a náročná technika vyhodnocovania nafotografovaných spektier viedli k stagnácii tejto metódy v štyridsiatich rokoch. Súčasne v tomto období nastáva prudký nástup dostupných komerčných registračných infračervených spektrometrov, ktoré sa veľmi rýchlo rozšírili ako užitočná identifikačná a analytická metóda na chemické pracoviská.

Renesancia metódy Ramanovej spektroskopie nastáva v päťdesiatich rokoch nástupom komerčne vyrábaných laserov. Tieto molekulové zosilovače monochromatického žiarenia sa ukázali ideálnymi excitačnými zdrojmi pre Ramanovu spektroskopiu. K tomu prispúpil vývoj viacnásobných mriežkových monochromátorov ako aj extrémne zvýšenie citlivosti fotoelektrickej detekcie svetelného žiarenia, použitím metódy separácie signálu od šumu technickou počítania fotónov. Tieto faktory viedli ku konštrukcii veľmi účinných komerčných prístrojov, ktorými možno získať kvalitné Ramanove spektrá za rovnaký čas, ako aj registrácia infračerveného spektra disperzným mriežkovým spektrometrom.

V období posledných 30-tich rokov ponúka rad firiem rôzne typy laserových Ramanových spektrometrov. Niektoré firmy po niekoľkých rokoch upustili pre malý odyt na trhu od výroby Ramanových spektrometrov. Boli to modely LRS-1 až 3 fy. Perkin-Elmer, firma Coderg so sériou PH modelov a z LDŠ jediný výrobca C. Zeiss so stavebnicovým spektrometrom s monochromátorom DGM 1000. Na trhu sú v súčasnosti spektrometre od firmami Carry, ARL-Fischer, Spex so sériou RAMALOG, prístroje fy Jobin-Yvon s veľmi svetelnými monochromátormi používajúcimi konkrétny mriežky. Ďalej sú to spektrometre fy Dilor typu COMPACTDIL a špeciálne zariadenia ako napr. Ramanova mikrosonda MOLE Fy Jobin-Yvon a Ramanov spektrometer s detektorom typu CCD od Fy Wright Instruments, umožňujúcim simultánne zobrazenie celého Ramanovho spektra na displej.

Relatívne malé rozšírenie techniky laserovej Ramanovej spektroskopie oproti infračervenej absorpčnej spektroskopii má niekoľko príčin. Nie zanedbateľným dôvodom je pomerne vysoká cena Ramanovho spektrometra s 2 až 3 lasermi, ktorá sa pohybuje v rozmedzí 1 až 2 milionov devízových korún. Druhým dôvodom je okolnosť, že pokiaľ k obsluhu infračerveného spektrometra ako aj k príprave vzoriek postačuje dobre zaškolená technická sila, Ramanova laserová spektroskopia vyžaduje erudovaného vysokoškolsky vzdelaného pracovníka, ovládajúceho individuálnu techniku snímania každej vzorky, prípadné využívanie radu finsov úpravy vzorky za účelom získať kvalitné Ramanove spektrá aj z nie dobre rozptyľujúcich vzoriek. Keď ešte vezmeme do úvahy limitujúci faktor fluorescencie a komplementárnej absorpcie laserového žiarenia vzorkou, zistíme, že Ramanova spektroskopia predstavuje nákladnú a náročnú laboratórnu techniku. Pritom si treba uvedomiť, že pre riešenie štruktúrálnej problémy sú potrebné obidve techniky vibračnej spektroskopie - infračervená aj Ramanova spektroskopie. Táto požiadavka predstavuje nemalé investičné náklady na prístrojové vybavenie príslušného pracoviska.

V minulom roku ponukli dve firmy Ramanove spektrometre, ktoré znamenajú nový trend v prístrojovej technike laserovej Ramanovej spektroskopie. Jedná sa o spektrometre, ktoré miesto disperzného monochromátora používajú interferometer s technikou Fourierovej transformácie na získanie Ramanovho spektra. Interferometrická metóda v spojení s Fourierovou transformáciou sa výrazne presadila v infračervenej spektroskopii (viď referát Doc. Ksandra v Boulette č. 54). Keď miesto laserov pracujúcich vo viditeľnej oblasti svetla (He-Ne, Ar⁺ a Kr⁺) použijeme na excitáciu Ramanovho rozptylu YAG laser s vlnovou dĺžkou žiarenia 1,06 mikrometra, dostaneme Ramanov rozptyl v oblasti blízkeho IČ žiarenia a môžeme ho spracovať FT-IR zariadením. Navyiac tým odstránime dva obmedzujúce faktory Ramanovej spektroskopie - fluorescenciu a komplementárnu absorpciu, keďže tieto javy pri excitácii žiarením v IČ oblasti nevznikajú. Pri realizácii tejto interferometrickej techniky bolo potrebné zvládnuť potiaže, ktoré spôsobuje odlišnosť charakteru žiarenia vchádzajúceho do interferometra po absorpcii látkou a žiarenia reprezentujúceho Ramanov rozptyl (intenzita Ramanovho rozptylu predstavuje 10⁻³ až 10⁻⁹ celkovej intenzity rozptýleného žiarenia na vzorke). Preto je potrebné odstrániť zo signálu Rayleighovsky rozptýlené excitačné žiarenie ešte pred vstupom do interferometra. Vyriešenie problému sekundárnej filtrácie tohoto žiarenia určuje parametre FT Ramanovho spektrometra.

V súčasnosti ponúkané prístroje sú kombinovaný spektrometer firmy Spex typ FT R/IR. Prístroj predstavuje kompaktnú jednotku obsahujúcu interferometer, kyvetový priestor pre IR spektrometriu a excitačné zariadenie pre laserovú Ramanovu spektrometriu. Druhou časťou je počítač pre Fourierovu transformáciu a spracovanie spektier.

Firma Bruker rieši kombináciu pomocou adapteru k základným FT-IR spektrometrom typu IFS 66 FT-IR a IFS 88 FT-IR. K týmto prístrojom okrem adaptera pre FT Ramanovu spektroskopiu firma ponúka ešte aj mikroskop, adapter pre FT-UV a FT-VIS, rozšírenie spektrometra pre blízku ďalekú IR.

Uvedené prístroje znamenajú trend, v rámci ktorého môže užívateľ získať kvalitné zariadenie pre kompletnú vibračnú spektroskopiu, prípadne rozšírenie na oblasť UV-VIS-NIR, za menšie finančné náklady aké by vyžadoval nákup separátnych spektrometrov a príslušnej výpočtovej techniky.

NÁZVOSLOVÍ, SYMBOLY A JEDNOTKY PRO "IN SITU" MIKROANALÝZU
doporučeno komisí pro mikrochemické techniky a stopovou analýzu IUPAC

připravili : M.Grassenbauer, Technische Hochschule, Wien
K.F.J.Heinrich, NBS, Washington, USA
G.H.Morrison, Cornell University, Ithaca, USA

přeložil : V.Hulínský, VŠCHT Praha

ÚVOD

Aplikace fyzikálních metod pro "in situ" mikroanalýzu významně přispěla k rozvoji a rozšíření moderní analytické chemie. Následkem rychlého růstu a diversifikace těchto technik existují různá technická označení, která nejsou konsistentní. Účelem tohoto dokumentu je upřesnit názvosloví podáním definic a navržením názvů a doporučených zkratk pro jednotlivé techniky. -

1. Názvosloví obecné a názvosloví technik

Mikroanalýza "in situ" - název používaný pro přímé analytické zkoumání mikrostrukturních domén pevné látky fokusovaným svazkem částic nebo paprskem záření. Informace získaná analýzou zahrnuje druh, množství a prostorové rozdělení prvku, formu chemické vazby, morfologii a krystalovou (geometrickou) i elektronovou strukturu jednotlivých fází. Soubor těchto informací slouží jako podklad pro charakterizaci pevných látek ve vztahu k jejich významným vlastnostem.

Elektronová mikroanalýza (EPMA - Electron Probe Micro-Analysis) Obecný termín pro metody používající bombardování pevného vzorku elektrony. Ty generují několik druhů signálů, na nichž je založena řada analytických technik.

Elektronová rtg mikroanalýza (EPXMA - Electron Probe X-Ray Microanalysis) - Analytická technika, která používá vybuzení a detekce charakteristického rtg spektra pevného vzorku fokusovaným elektronovým svazkem (typicky o průměru menším než 1 mikrometr). Zásadním rysem EPXMA je kvalitativní a kvantitativní rtg analýza. Pro získání doplňkových informací se často pozorují také sekundární, odražené a absorbované elektrony. Kvalitativní a kvantitativní analýza rtg zářením je však hlavním rysem.

Rastrovací (scanovací) elektronová mikroskopie (SEM - Scanning Electron Microscopy) - Analytická metoda, která se zakládá na generování a detekci sekundárních elektronů (v menší míře i zpětně odražených elektronů) ostře fokusovaným elektronovým

svazkem (typicky 10 nm nebo méně), za účelem vysokého rozlišení a velké hloubky ostrosti zobrazení.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM - Transmission Electron Microscopy - Technika, ve které je pro elektrony transparentní vzorek bombardován elektronovým svazkem a sleduje se intenzita prošlých elektronů, která je určena rozptylem (absorpcí) elektronů ve vzorku. TEM v podstatě umožňuje obraz mikrostruktury tenkého vzorku s vysokým rozlišením. Tato technika se často označuje jako elektronová mikroskopie. Výraz transmisní elektronová mikroskopie se však doporučuje z důvodů jasného odlišení od ostatních elektronových mikroskopických technik.

Rastrovací transmisní elektronová mikroskopie (STEM - Scanning Transmission Electron Microscopy) - Speciální TEM technika, ve které je pro elektrony transparentní vzorek bombardován ostře fokusovaným elektronovým svazkem (typicky s průměrem pod 10 nm). Svazek rastruje po vzorku nebo se kývá okolo optické osy a lze pozorovat prošlé, sekundární, zpět odražené a difraktované elektrony, jakož i záření charakteristického rtg spektra. STEM v zásadě poskytuje zobrazení vnitřní mikrostruktury a povrchu tenkého vzorku (nebo malých částic) s vysokým rozlišením. Vyhodnocení rtg spektra a difrakčních elektronových obrazců rovněž umožňuje chemickou a strukturní charakterizaci mikro- a submikrometrických oblastí.

STEM a TEM se do značné míry překrývají, protože na speciálních přístrojích lze pomocí TEM uskutečnit též analýzu charakteristického rtg záření. Doporučuje se však zachovat rozlišení mezi STEM a TEM, neboť rastrovací schopnost spolu s velmi malým průměrem primárního svazku elektronů dává širší analytické možnosti. Termín "analytická elektronová mikroskopie", který se v literatuře objevuje, je nežádoucí, protože není ani přesný ani obsahově správný.

Difrakce rychlých elektronů na průchod (THEED - Transmission High Energy Electron Diffraction) - Technika, která je založena na difrakci elektronů o vysoké energii ($E_0 = 10 - 200$ keV)

v krystalických materiálech a na vyhodnocení úhlového rozdělení transmisovaných elektronů. Difrakční obrazec představuje obraz reciproké mříže a obsahuje tudíž informace o krystalové struktuře. Tato technika se často nazývá "elektronová difrakce z vybrané oblasti (SAED - Selected Area Electron Diffraction)". Termín THEED se doporučuje z důvodů konzistence s ostatními elektronově difrakčními technikami.

Difrakce rychlých elektronů na odraz (RHEED - Reflection High Energy Electron Diffraction) - Technika, která sleduje úhlovou distribuci elektronů "odražených" z povrchu krystalu při bombardování elektrony o vysoké energii blízko úhlu totálního odrazu. Difrakční obrazec poskytuje informaci o uspořádání atomů ve vrchních vrstvách pevné látky s informační hloubkou asi 1 mm.

Difrakce pomalých elektronů (LEED - Low Energy Electron Diffraction) - Technika, která sleduje úhlovou distribuci elektronů odražených od povrchu krystalu při bombardování elektrony o nízké energii (E_0 menší než 500 eV) při větších úhlech dopadu. Difrakční obrazec poskytuje rovněž vysoce povrchově citlivou informaci o uspořádání atomů ve vrchních vrstvách pevné látky.

Mikrodifrakce rtg záření "in situ" (Kosselova technika)

Technika, která používá difrakci rtg záření generovaného v mikrostrukturační doméně pevné látky, při bombardování ostře fokuzovaným svazkem elektronů a poskytuje tak rtg difrakční obrazce těchto mikrostrukturálních oblastí. Difrakční obrazec může být zachycen na film buď na straně odrazu nebo na straně průchodu vzorkem. Ve druhém případě však krystalický vzorek musí tvořit tenkou vrstvu nebo malou částici.

Spektroskopie charakteristických ztrát elektronů na průchodu (TEELS - Transmission Electron Energy Loss Spectroscopy)

Technika, při které je pro elektrony transparentní vzorek bombardován jemně fokuzovaným elektronovým svazkem a měří se rozdělení energií elektronů prošlých vzorkem. Charakteristické rysy energií odpovídají diskrétním ztrátám energie prošlých elektronů vyvolaných excitací elektronových nebo plasmových stavů a poskytuje tak informaci o přítomnosti a v některých případech i o chemické vazbě prvků ve vzorku.

Spektroskopie charakteristických ztrát elektronů na odraz (REELS - Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy)

Také zvaná Spektroskopie charakteristických ztrát o vysokém rozlišení (HREELS - High Resolution Energy Loss Spectroscopy). Technika, ve které je vzorek bombardován fokuzovaným elektronovým svazkem o nízké energii (E_0 menší než 10 eV) a měří se rozdělení energie odražených elektronů. Toto rozdělení obsahuje informaci odpovídající diskrétním ztrátám energie odražených elektronů, způsobených excitací vibračních nebo plasmonových stavů a poskytuje informace o typu a geometrické struktuře na povrchu vzorku.

Spektroskopie Augerových elektronů (AES - Auger Electron Spectroscopy) - Technika, ve které je vzorek bombardován elektrony nebo rtg zářením s energií řádově keV a zaznamenává rozdělení energie elektronů (spektrum energie) produkovaných nezářivou deexcitací atomů ve vzorku (Augerovy elektrony). Může se registrovat i derivace spektra.

Iontová mikroanalýza (IPMA - Ion Probe Microanalysis) - Technika, ve které je vzorek bombardován fokuzovaným svazkem (primárních) iontů (průměr svazku pod 10 mikrometrů) a (sekundární) ionty vyražené ze vzorku se detegují hmotnostním spektrometrem.

Iontová mikroskopie - Znamená použití techniky SIMS tak, aby se získaly mikrosnímky prvkového (nebo izotopického) rozložení částic na povrchu vzorku s prostorovým rozlišením 2 mikrometry nebo lepším.

Laserová Ramanova mikroanalýza (LRMA - Laser Raman Microanalysis) - Technika, ve které je vzorek ozářen ostře fokuzovaným laserovým paprskem (průměr menší než 10 mikrometrů), v oblasti UV nebo viditelného záření a je zaznamenávána intenzita Ramanova záření v závislosti na vlnové délce. To dává informaci o vibračních stavech excitované substance a tedy i o funkčních skupinách a chemické vazbě.

Rtg emisní spektroskopie buzená částicemi (PIXES - Particle Induced X-Ray Emission Spectroscopy) - Technika, ve které je vzorek ozářen fokuzovaným svazkem vysoce energetických částic (protonů, alfa částic nebo těžších iontů) a je zaznamenáváno spektrum charakteristického rtg záření generovaného ve vzorku.

Laserová mikro-hmotnostní spektrometrie (LAMMS - Laser Micro Mass Spectrometry) - Technika, při které je vzorek ozařován ostře fokuzovaným laserovým paprskem (průměr menší než 10 mikrometrů) v UV nebo VIS oblasti za podmínek, kdy dochází k odpaření a ionizaci materiálu vzorku. Generované ionty jsou zaznamenávány pomocí průletového (TOF) hmotnostního spektrometru.

Laserová mikro-emisní spektroskopie (LAMES - Laser Micro Emission Spectroscopy) - Technika, při které je vzorek ozařován ostře fokuzovaným laserovým paprskem (průměr menší než 10 mikrometrů) v UV nebo VIS oblasti za podmínek, kdy dochází k odpaření a termické excitaci elektronových stavů materiálu vzorku. Sleduje se fotonové emisní spektrum.

2. Příbuzné termíny

Rtg emisní spektra z vnitřních hladin - Rtg spektrální čáry, které vznikají přechodem elektronů mezi "vnitřními hladinami". Termín "vnitřní hladiny" slouží k označení ostrých nedegenerovaných elektronových hladin atomů v pevné látce a je tudíž obecným termínem pro všechny orbitály s výjimkou valenčního pásu.

Rtg emisní spektra z valenčního pásu - Rtg spektra vznikající přechody elektronů za účasti "valenčního pásu". Výraz "valenční pás" označuje soubor degenerovaných energetických hladin v pevné látce, který vzniká interakcí (štěpením) elektronových hladin atomů při tvorbě vazby.

Primární elektrony (PE) - Elektrony emitované termicky nebo elektrickým polem a používané k ozařování vzorku pro generování analytických signálů.

Proud svazku - Počet primárních elektronů, které dorazí k povrchu vzorku za jednotku času, vyjádřený jako elektrický proud. Doporučený symbol : i_B ; jednotka: A, typický rozsah : nA

Doporučená měřicí technika : Faradayova klec

Absorbované elektrony - Výraz pro nadbytečné elektrony přítomné ve vzorku při jeho expozici primárními elektrony, které jsou odváděny do země a měří se jako proud mezi vzorkem a zemí. Počet elektronů absorbovaných za jednotkový čas (tj. proud vzorkem), je roven počtu primárních elektronů minus počet odražených, sekundárních a prošlých elektronů za jednotku času. Podíl absorbovaných elektronů proto závisí na mnoha činitelích jako je složení a tloušťka vzorku, na energii primárních elektronů, na úhlu dopadu primárních elektronů i na lokálním elektrostatičtém poli, je-li přítomno. Doporučený symbol pro proud vzorkem : I_S ; jednotka : A; typický rozsah : nA.

Koeficient absorpce elektronů (symbol a_e) - Počet absorbovaných elektronů na jeden primární elektron.

Sekundární elektrony (SE) - Všechny elektrony emitované z povrchu pevné látky, vyjma odražené primární elektrony. Prakticky se elektrony, emitované z povrchu pevné látky při její expozici částicemi s kinetickou energií menší než 50 eV, označují jako sekundární elektrony.

Koeficient sekundární emise nebo zisk (symbol δ_e) - Počet sekundárních elektronů, generovaných jedním primárním elektronem, pro daný vzorek a experimentální podmínky. Koeficient sekundární emise závisí na (středním) atomovém čísle excitované oblasti vzorku, úhlu mezi elektronovým svazkem a povrchem vzorku, na energii primárních elektronů, tloušťce vzorku a na potenciálech vzorku.⁺

Zpětně odražené elektrony (BSE - Back Scattered Electrons) - Všechny primární elektrony, které jsou odchýleny z původního směru a opět projdou povrchem pevné látky. Prakticky to jsou elektrony emitované z povrchu pevné látky při expozici elektrony, které mají kinetickou energii mezi 50 eV a excitační energii (E_0).

Koeficient odrazivosti (symbol η_e) - Počet odražených elektronů generovaných primárním elektronem pro daný vzorek a experimentální podmínky. Koeficient odrazivosti závisí na (středním) atomovém čísle excitované oblasti vzorku, na úhlu mezi elektronovým svazkem a povrchem vzorku, na energii primárních elektronů a na tloušťce vzorku.

Excitační energie - energie primárního svazku (někdy zvaná budící nebo počáteční energie) - Kinetická energie bombardujících částic na povrchu pevné látky.
Doporučený symbol : E_0 , jednotka : keV nebo eV.

Kritická excitační energie - prahová energie primárního svazku
Minimální energie potřebná k vybuzení příslušného analytického signálu. Výraz kritická excitační energie se nejčastěji používá ve spojení s generací rtg spektra a označuje ionizační (vazebnou) energii orbitalu, na kterém končí přeskok.
Doporučený symbol : E_q (q = označení hladiny), jednotka : keV nebo eV.

Průměr svazku - Průměr svazku, do kterého spadá 68% elektronů z celého svazku. Pro Gaussovský svazek to odpovídá hodnotě 2 sigma z rozdělovací křivky intenzity ve svazku. Měření lze provést přechodem svazku přes dostatečně ostrý okraj a záznamem prošlých elektronů.

Laterální rozlišení - Pro praktické účely mikroanalýzy "in situ" je vhodné rozlišovat mezi laterálním rozlišením pro kvalitativní a pro kvantitativní analýzu.

Pro kvalitativní analýzu by se laterální rozlišení mělo definovat jako minimální vzdálenost dvou bodů (plošek) na vzorku, odpovídající hladinám signálu 16% a 84%. Pro elektronové signály vznikající v horních vrstvách vzorku, jako jsou SE nebo AE a sekundární ionty, odpovídá laterální rozlišení pro kvalitativní účely, průměru svazku. Pro signály vznikající ve větších hloubkách vzorku (BSE, rtg) je laterální rozlišení horší než odpovídající velikost průměru primárního svazku, díky difúzi primárních elektronů. Laterální rozlišení lze určit přesně pomocí sendvičového vzorku nebo pomocí vzorku s ostrým okrajem nebo přibližně na vzorku, který vykazuje pravidelnou mikrostrukturu o známé velikosti.

Doporučená zkratka : Lat.res. (kvalitativní), jednotka : m, typický rozsah : nm nebo mikrometry.

Pro kvantitativní analýzu by mohlo být laterální rozlišení definováno jako minimální vzdálenost dvou bodů (plošek) na vzorku, která odpovídá poměru velikosti signálu 10^4 . Tyto podmínky zajišťují, že hodnota pro laterální rozlišení definuje průměr analytické oblasti, v níž vzniká celý analytický signál.

Vzhledem k jevu elektronové difúze v pevných látkách a k "tail efektu" při iontové analýze, je kvantitativní laterální rozlišení podstatně širší, než je průměr svazku.
Doporučená zkratka : Lat.res. (kvantitativní), jednotka : m, typický rozsah : nm nebo mikrometry.

⁺ Poznámka překladatele : Zisk závisí též na chemické vazbě

NÁZVOSLOVÍ V OBOU ELEKTROTERMICKÉ ATOMIZACE

Přinášíme překlad návrhu názvosloví IUPAC pro obor elektrotermické atomizace, jak jej připravil Dr. Ivan Rubeška, CSc. Překlad si neklade nároky na úplnost - jeho autor, předseda názvoslovné komise naší Společnosti, očekává spolupráci odborníků zejména z oboru atomové absorpční spektrometrie, kde je frekvence termínů souvisejících s elektrotermickou atomizací nejvyšší. Své připomínky nebo alternativní terminologická řešení adresujte předsedovi názvoslovné komise prostřednictvím sekretariátu Společnosti.

Obsah

- 1.1 Úvod
- 1.2 Elektrotermické atomizátory
 - 1.2.1. Ochrana atomizátoru
 - 1.2.2. Typy atomizátoru
 - 1.2.3. Materiál atomizátoru
 - 1.2.4. Atomizační povrch
- 2.2 Procesy v atomizátorech
 - 2.2.1. Zpracování vzorku
 - 2.2.2. Parametry popisující podmínky v atomizátoru
 - 2.2.3. Popis atomizace analytu
- 2.3 Analytické aspekty

1.1. Úvod

Elektrotermický atomizátor (ETA) je úzce definován jako zařízení zahříváné na teplotu potřebnou k atomizaci analytu průchodem elektrického proudu tělem atomizátoru. Tato technika byla vyvinuta především pro aplikace v atomové absorpční spektrometrii, pro kterou se používá termín elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ETAAS). Pro aplikaci v atomové emisní či fluorescenční spektrometrii jsou definovány analogické termíny, tj. elektrotermická (optická) emisní spektrometrie (ETOES) a elektrotermická atomová fluorescenční spektrometrie (ETAFS). Tento dokument se zabývá především použitím elektrotermických atomizátorů v AAS, ale analogické termíny platí i pro aplikace v OES a AFS.

Velmi často, např. v trubkových atomizátorech používaných v AAS, sám atomizátor určuje a omezuje objem pozorování, v jiných typech objem pozorování bezprostředně přiléhá k atomizátoru. V těchto případech je termín atomizátor zcela na místě. Pokud však elektrotermický atomizátor je zkombinován s excitacním zdrojem, jako např. plasmovým výbojem, takže funkce zařízení se redukuje na vypaření vzorku do zřetelně odděleného objemu pozorování, pak se zařízení označuje jako elektrotermický vapoizátor (ETV).

1.2. Elektrotermické atomizátory

Elektrotermický atomizátor se zahřívá průchodem elektrického proudu tělem atomizátoru. Podle způsobu, jakým se tok elektrického proudu vyvolává, lze rozlišovat různé typy. Vedle nejobvyklejšího způsobu vložení napětí na odporově zahříváné atomizátory lze použít i kapacitního výboje či indukce v indukčně zahříváných atomizátorech. Vzorek se v atomizátoru zahřívá kondukčním, konvekčním a zářivým přenosem tepla.

Pokud proud prochází odporovým drátem navinutým na atomizátor, jako např. v křemenném trubkovém atomizátoru, je na místě používat obecnějšího termínu pícka. Tento název zahrnuje i jiné formy zahřívání jako např. plamenem zahříváná pícka.

1.2.1. Ochrana atomizátoru

Aby se zabránilo oxidaci materiálu atomizátoru při vysokých teplotách, musí být atomizátor chráněn ochranným plynem před vlivem atmosféry. Kryté atomizátory jsou umístěny v ochranném krytu, kterým proudí inertní plyn. Ochranný plyn může proudit při tlaku vyšším než je atmosférický nebo při nižším, který je nutný např. pro doutnavý výboj při excitaci v technice označované jako FANES (Furnace Atomization Non-thermal Excitation Spectrometry).

U nekrytých atomizátorů vytváří ochranný plyn volně proudící obalovou vrstvu okolo atomizátoru. Někdy se jako ochranného plynu používá i spalných plynů plamene pro zlepšení atomizace případně i excitace analytu jako např. u atomizátoru typu grafitové tyčky v plameni nebo kapsle v plameni.

1.2.2. Typy atomizátoru

Rozhodujícím rysem atomizátoru v AAS je jeho geometrie vzhledem k měřicímu paprsku. V otevřených atomizátorech páry vzorku s atomy analytu po opuštění povrchu atomizátoru mohou

volně expandovat do okolního prostoru. Atomy analytu tak procházejí objemem pozorování, tj. prostorem definovaným průřezem měřicího paprsku oblakem par. Otevřené atomizátory se podle tvaru těla označují jako tyčky, kelímky, vlákna, lodičky, smyčky, pásy, apod.

V uzavřených atomizátorech zabraňují stěny atomizátoru, s výjimkou otvoru, jímž měřicí paprsek vstupuje a vychází z atomizátoru a dávkovacího otvoru, expansi par vzorku. Tak se prodlužuje doba setrvání atomu analytu v objemu pozorování ve srovnání s otevřenými atomizátory.

V krytých uzavřených atomizátorech se tok ochranného plynu dělí na vnější a vnitřní tok, z nichž pouze druhý prochází objemem pozorování. Zastavením vnitřního toku během atomizačního kroku, při tzv. měření se zastaveným tokem, se eliminuje odnos atomů analytu z objemu pozorování nuceným tokem (inertního plynu) a zvyšuje se tak citlivost měření.

Uzavřené atomizátory mají obvykle tvar trubky. Grafitové trubkové atomizátory se často označují jako grafitové píčky, i když termín píčka neimplikuje elektrotermickou atomizaci (viz paragraf 1.2.).

1.2.3. Materiál atomizátoru

Materiál těla atomizátoru musí snášet vysoké teploty a musí být elektricky vodivý. To omezuje možné materiály na různé formy uhlíku, tj. grafit (polykrystalický elektrografit), pyrolytický grafit a skelný uhlík, jakož i několik málo kovů s vysokými body tání.

Povrch atomizátoru na bázi grafitu se někdy upravuje pro zlepšení analytických vlastností nanášením vrstvy pyrolytického grafitu na původní uhlíkový povrch. Toto nanášení pyrolytického grafitu stejně jako karbidování povrchu snižuje vsakování roztoku vzorku do grafitu a může zvyšovat účinnost atomizace, snížit reaktivitu uhlíkového povrchu a prodloužit životnost grafitové trubice. Typy atomizátoru lze obecně charakterizovat jejich materiálem a tvarem, např. trubka skelného uhlíku, trubka s tantalkarbidovou vrstvou, wolframový pásek, atd.

1.2.4. Atomizační povrch

Část atomizátoru, na kterou se nanáší vzorek, se označuje jako podložka vzorku. Může tvořit část atomizátoru, např. stěnu trubkového atomizátoru, nebo může být do atomizátoru vkládána jako platforma, lodička, kovová folie laminující vnitřní stěnu trubky, vnitřní trubice atd.

Pokud lze podložku vzorku snadno zavést do předehřátého atomizátoru na začátku atomizačního a měřicího kroku, případně i pro sušení a pyrolýzu, označuje se jako sonda.

Povrch, ze kterého vzorek atomizuje, tzv. atomizační povrch, je obvykle totožný s podložkou vzorku. Před atomizací však může být analyt převeden z podložky vypařením a kondenzací na sekundární atomizační povrch.

Jelikož podmínky atomizace silně závisejí na povrchu, často se povrch specifikuje výrazy atomizace z grafitové platformy, atomizace z grafitové nebo wolframové sondy, atd. Pokud se povrch neuvádí, předpokládá se atomizace ze stěny atomizátoru.

2.2. Procesy v atomizátorech

2.2.1. Zpracování vzorku

Ohřev atomizátoru je regulován kontrolní jednotkou, která umožňuje naprogramovat posloupnost teplotních kroků a příslušných časových intervalů. Tento teplotní program definuje termické zpracování analytického vzorku před atomizací. Důležitým parametrem je rychlost ohřevu, udávaná v $K \cdot s^{-1}$.

Vzorek obvykle prodělává tři kroky termického zpracování, jmenovitě sušení, pyrolýzu a atomizaci. Během sušení se odpaří kapalina ze vzorku, během pyrolýzy se odstraní některé rušivé doprovodné složky a mohou probíhat i další chemické a fyzikální reakce k zlepšení analytické účinnosti stanovení.

teploty jednotlivých kroků teplotního programu se označují jako teplota sušení, pyrolýzy, atomizace případně čištění a jim odpovídající doba sušení, pyrolýzy, atomizace (čištění). Příslušné symboly jsou T_{sus} , T_{pyr} , T_{at} , t_{sus} , t_{pyr} , t_{at} .

Teplotu lze zvyšovat stupňovitě při stupňovém ohřevu nebo, pro lepší kontrolu procesu plynule, použitím plynulého ohřevu (anglicky ramp) a to v každém ze tří hlavních kroků. V případě plynulého ohřevu odpovídají údaje T_{sus} , T_{pyr} a T_{at} nejvyšším hodnotám dosaženým během příslušného kroku.

V anglosaské literatuře se pyrolýza vzorku s převahou organické hmoty někdy označuje jako karbonizace (charring), nebo v přítomnosti kyslíku jako spalování (ashing). Tyto termíny uvádíme jen pro lepší porozumění anglických textů. Odpovídající české výrazy nedoporučujeme zejména proto, že ani v anglických textech jejich použití nebývá důsledně správné.

Někdy se po pyrolýze, po atomizaci nebo po čištění zařazuje ještě ochlazovací stupeň.

Údaje teploty sušení, pyrolýzy či atomizace, tak jak jsou v literatuře udávány, jsou většinou údaje nastavené na kontrolních jednotkách. Obvykle neodpovídají teplotám, při nichž nastávají příslušné procesy a nemusí ani odpovídat skutečným teplotám atomizátoru při daném kroku. Autoři by proto měli vždy upřesnit, zda udávané hodnoty jsou hodnoty nastavené na přístroji či zda byly změřeny nezávisle.

Pokud je vzorek vnášen do atomizátoru ve formě aerosolu aerosolovou deposicí při použití aerosolového injektoru, je nutno specifikovat též teplotu deposice vzorku, T_{dep} , a dobu deposice vzorku, t_{dep} . Při vnášení vzorku do předehřívajícího atomizátoru vzorkovací kapilárou automatického dávkovače je rovněž nutno uvádět T_{dep} .

2.2.2. Parametry popisující podmínky v atomizátoru

Při popisu podmínek atomizace jsou účelné tyto parametry: Teplota atomizačního povrchu, T_s , což je teplota nosné plošky

vzorku, ze které analyt atomizuje. Pro trubkové atomizátory pak teplota stěny, T_w , (wall temperature) a teplota plynu, T_g , pro plyn v objemu pozorování.

V otevřených atomizátorech je T_w identické s T_s ; T_g nelze ovšem prakticky specifikovat pro velké teplotní gradienty. Je-

likož i v uzavřených atomizátorech vykazuje T_g prostorové rozložení, je třeba rozlišovat mezi maximální a průměrnou teplotou.

Když se teplota po začátku atomizace analytu již dále nemění, označují se podmínky jako atomizace za konstantní teploty. Toho lze dosáhnout např. použitím velmi rychlých teplot ohřevu, zavedením analytu do předehřátého atomizátoru pomocí sondy nebo zaváděním analytu v plynné formě z nezávislého zdroje (ETV, GC, hydridovou technikou apod.).

Použije-li se platformy či sekundární atomizační plošky nebo jiného podobného způsobu atomizace, je časová změna teploty během vypařování a atomizace zmenšena, nikoliv však na nulu, a podmínky atomizace se označují jako atomizace při stabilizované teplotě.

2.2.3. Popis atomizace analytu

Chování analytu lze účelně charakterizovat těmito údaji: Teplota objevení signálu, T_{app} , (appearance temperature) což je teplota atomizačního povrchu, při které poměr signálu k šumu (S/N) je roven 3, když množství analytu v atomizátoru je rovno stonásobku charakteristické hmotnosti pro píkovou absorpční (viz 2.3.).

Teplota vypařování, T_{vap} , je teplota atomizačního povrchu, při které ztráty analytu se stávají statisticky významné. Je třeba zdůraznit, že jak T_{app} tak T_{vap} jsou jen zvláštní hodnoty T_s a poskytují pouze kvalitativní údaje.

T_{vap} a T_{app} lze odvodit z pyrolyzační křivky respektive z atomizační křivky. Pyrolyzační křivka vyjadřuje závislost analytického signálu na T_{pyr} za jinak konstantních podmínek, tj. včetně konstantní doby, t_{pyr} a teploty, T_{at} . Atomizační křivka pak vyjadřuje závislost analytického signálu na T_{at} při konstantní T_{pyr} .

Atomizací analytu lze rovněž popsat aktivační energii atomizace, E_a . Analogicky reakční kinetice to je enthalpie reakce nebo procesu, který udává rychlost atomizace. Obvykle se stanovuje ze simultánní registrace teplotní křivky, tj. závislosti T_s na čase, a absorpčního profilu, tj. časové závislosti absorpce analytu.

Tvar absorpčního píku je výsledkem vstupu a výstupu atomu analytu do a ven z objemu pozorování. Vstup je hlavně kontrolován rychlostí ohřevu a procesem atomizace analytu; výstup je výsledkem především difuze a konvekce při termické expanzi plynné fáze nebo výsledkem nuceného toku ochranného plynu.

2.3. Analytické aspekty

K ovlivnění procesů, odehrávajících se v atomizátorech požadovaným směrem, se někdy přidávají specifické reagenty, nazývané chemické modifikátory. Ty pomáhají např. udržet analyt v atomizátoru i při vyšších teplotách pyrolýzy nebo odstranit nežádoucí složky, případně zlepšit účinnost atomizace.

Jako analytický signál v ETAAS lze použít píkovou absorpční, A , nebo integrovanou absorpční, $Q_A = A \cdot dt$. Píkovaná ab-

sorbance závisí na procesech vstupu i výstupu. Integrovaná absorpce by ideálně neměla záviset na vstupních procesech a je tedy méně závislá na proměnlivosti matrice.

Citlivost ETAAS lze vhodně vyjádřit charakteristickou hmotností, m_c , což je hmotnost analytu, která při atomizaci v ETA vyvolá přesně definovaný signál. Charakteristická hmotnost pro píkovou absorpci, m_p , je hmotnost analytu, která vyvolá píkovou absorpční 0,0044 (tj. 1% absorpce). Charakteristická hmotnost pro integrovanou absorpci, m_o , je hmotnost analytu, která vyvolá absorpční signál, jehož hodnota integrovaná po celou dobu píku je rovna 0,0044 absorpce sekund (A.s). Tato charakteristická hmotnost je především funkcí doby setrvání atomu v objemu pozorování a je mnohem méně závislá na jiných instrumentálních parametrech.

INFORMACE

Vyřazený přístroj VSU-1 hledá Výzkumný ústav vodohospodářský,
Ing. Zdeněk Vavrouch
657 57 Brno, Dřevařská 12

Atomový absorpční spektrometr AAS-1 nebo 1N hledá
JZD Rozkvět
Ing. Josef Grecman
783 75 Dub nad Moravou

Přenosný stiloskop SLP-1, SLP-2 nebo obdobný sovětský výrobek
spektrální interval 390-700 nm koupí
1. brněnská strojírna, laboratoř
František Duda
595 12 Velká Bíteš

Trubice z čirého křemenného skla pro stanovení stopových prvků
metodou AAS v plameni pro přístroje Pye Unicam vyrábí
Sklotas k.p.
závod Nový Bor
odbytové odd. Ing. J. Skrbková
473 18 Nový Bor, Tkalcovská 182

Velkoobchodní cena 40,50 Kčs

Ústav teoretických základů chemické techniky ČSAV potřebuje
sovětský hranolový monochromátor ISP-51, pokud možno i se
zařízením pro fotografickou registraci spektra.
Nabídky zašlete na adresu : Dr. R. Řeřicha, CSc
ÚTZCHT ČSAV
165 02 Praha 6-Suchbát

Československá spektroskopická společnost při ČSAV

adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1

Redakce : Dr.Milan Fara, CSc

Techn.redakce : P.Vampolová. Redakční uzávěrka leden 1989

Pouze pro vnitřní potřebu