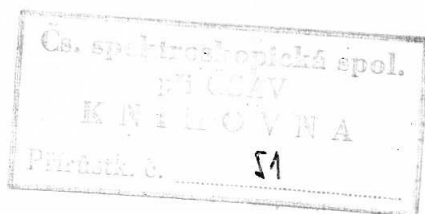


BULLETIN

ČESKOSLOVENSKÉ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI PŘI ČSAV

ČÍSLO 11

KVĚTEN 1972



Dne 16. listopadu 1971 se konalo v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze 6, Na Petřínách 1888, 12. zasedání Hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti.

V úvodu zasedání přednesl doc. dr. E. Plěško DrSc. obsáhlý referát, ve kterém seznámil přítomné s nejdůležitějšími závěry XIV. sjezdu KSČ. V dalším programu byly předneseny zprávy o činnosti PHV a atomové a molekulové sekce. Hlavní výbor vyjádřil souhlas s kooptací Ing. J. Moravce CSc. z ÚJV Řež do Hlavního výboru. Ing. Moravec bude zastupovat vedoucího molekulové sekce ing. M. Pisárčika.

Ve zprávě o činnosti sekretariátu informoval organizační tajemník dr. B. Moldan CSc. mimo jiné hlavní výbor také o tom, že byla přijata Pavla Vampolová jako nová sekretářka společnosti. Dalším programem zasedání byly zprávy o činnosti komisi, ediční práci ČSSS, zahraničních stycích a stavu členské základny.

Dne 9. prosince 1971 se konalo Valné shromáždění Čs. spektroskopické společnosti v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV. Byla přednesena zpráva o činnosti Společnosti předsedou doc. dr. E. Plškem DrSc a doplněna zprávou revisní komise. Dále byly předány diplomy čestným členům Čs. spektroskopické společnosti prof. F. Plzákovi, v nepřítomnosti prof. F. Čútovi, in memoriam prof. ing. O. Quadratovi a prof. ing. dr. J. Knopovi.

V odborné části programu byly předneseny tyto přednášky:

Miloslav V o b e c k ý, Karel J u r e k, Geologický ústav ČSAV, Praha, Václav H u l í n s k ý, Vysoká škola chemickotechnologická, Praha : Instrumentální analytické metody v kosmochemickém výzkumu.

Při výzkumu vzácnějších a mnohdy unikátních materiálů, jakými jsou tektity, meteority a v neposlední řadě měsíční vzorky, našly uplatnění četné radioanalytické metody. V přednášce byly úvodem podány základní principy metod založených jak na měření promptního záření, tak i na radioaktivitě nuklidů vznikajících v procesu aktivace. Metody instrumentální neutronové aktivační analýzy ve spojení se spektrometrií gama s vysokým rozlišením bylo použito při stanovení obsahu celé řady makrokomponentních i stopových prvků v meteoritech, tektitech a měsíčních vzorcích (Moře Klidu, Oceán Bouří). Charakteristické složení jednotlivých typů materiálů má za následek i určitá omezení v počtu stanovitelných prvků při užití nedestruktivní spektrometrické metody. Tak např. jsme v meteoritech stanovili Na, Mg, Al, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sm, Ir a Au zatímco v měsíčních vzorcích Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Zr, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Ir, Au, Th a U.

Množství vzorků vyseparovaných minerálů (olivín, pyroxen, ilmenit, živec), skelných sferoidních částic, struskovitých a magnetických frakcí se pohybovala od 10 mikrogramů do 3 miligramů. Stanovení uranu v původních vzorcích měsíčního regolitu a horniny byla provedena též metodou detekce zpožděných neutronů.

I když lze metodami aktivační analýzy studovat velmi malé vzorky, přece jen výsledkem jsou hodnoty průměrné pro celý analyzovaný vzorek. K řešení otázky homogenity a lokálního rozložení prvků bylo po předběžném pozorování povrchů částic měsíčního původu pomocí sekundárních elektronů (zvětšení 300 - 5000 x), studováno kvalitativní rozložení jednotlivých makrokomponentních prvků (např. Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe). Ve vybraných partiích některých vzorků byla provedena úplná kvantitativní bodová mikroanalýza. Složení skelných částic barevně a vzhledově totožných se mezi sebou značně liší, kromě toho lze z našich pozorování říci, že tyto částice nejsou chemicky homogenní ani v ploše nábrusu. Při předběžném studiu povrchu částic byly zjištěny mikrokrátery různých tvarů a v okolí některých kráterů bylo pozorováno zvrásnění povrchu, k němuž patrně došlo ještě v plastickém stavu.

Jan J o k l , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha 6 - Petřiny : Analogové a digitální způsoby záznamu spekter.

Přednáška je uvedena v plném znění v poslední části Bulletinu.

ATOMOVÁ SEKCE

14. pracovní schůze atomové sekce ČSSS se konala dne 5.11.1971 v přednáškovém sále Hlavního pavilonu VŠT v Košicích. Schůzi řídil doc.dr.E.Plško DrSc.

Na programu byly tyto přednášky :

E. P l š k o , Geologický ústav UK, Bratislava :
Podmienky homológie spektrálnych čiar.

Po teoretickom zhodnotení závislosti intenzity spektrálnych čiar od ionizačného a budiacého potenciálu, teploty výboja a koncentrácie príslušného prvku sa diskutovala možnosť konštrukcie rozptylových diagramov z výsledkov paralelných meraní. Z analýzy regresných rovníc sa za dokonalej korelácie vyvodil vzťah určujúci podmienku pre homológičnosť danej dvojice spektrálnych čiar, podľa ktorej sa dostanú presnejšie výsledky spektrochemickej analýzy za použitia danej čiary porovnávacieho prvku len vtedy ak regresný koeficient príslušného rozptylovaného diagramu je väčší než 0,5.

K. F l ó r i á n , A. L a v r i n , M. M a t h e r n y ,
Katedra analytickej chémie HF VŠT, Košice : Testovanie linearity analytickej priamky a optimalizácia konštrukcie analytickej priamky pri spektrochemických metódach.

V prednáške boli uvedené podmienky pre použitie testu vhodnosti regresnej funkcie k aplikácii testovania linearity analytickej funkcie.

Ďalej boli diskutované možnosti definície kritéria, ktoré by optimalizovalo pôvodné experimentálne súbory tak, aby tieto mali medzi hodnotami ΔY a $\log C_x$ podľa možnosti čo najvýraznejšiu lineárnu závislosť. Kalibračné priamky konštruované z týchto optimalizovaných súborov majú podstatne lepšie parametre citlivosti (smernica kalibračnej priamky), presnosti resp. relatívnej presnosti (parametr s_c/c) a vždy potvrdený tzv. test linearity.

Kriterium optimalizácie bolo definované KAISER-om navrhnutou garančnou hranicou čistoty, ktorá sa vypočíta pomocou štandardnej odchýlky analytického šumu poradia. Hodnota tejto odchýlky je v tom prípade reprezentovaná hornou hranicou intervalového odhadu štandardnej odchýlky pomocou χ^2 -rozdelenia.

Vyššie popísaný postup bol prakticky overený pri spektrochemickej analýze niektorých stopových prechodných prvkov v MgO - matrice. Experimentálne výsledky plne potvrdili teoretické predpoklady a dá sa očakávať, že aj rozsiahlejšia aplikácia definovaných postupov pri spektrochemických analýzach potvrdí oprávnenosť a nutnosť tohto optimalizačného postupu.

Zájomná skupina spektroskopie nevodivých materiálov

3. pracovní schůze se konala súčasne se schůzí atomové sekce dne 5.11.1971 v přednáškovém sále Hlavního pavilonu VŠT v Košicích. Schůzi řídil doc.dr.E.Plško DrSc.

Na programu byly přednášky :

K. Flórián, M. Matherny, Katedra analytickej chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Porovnanie budenia MgO matrixov v jednosmernom oblúku, oblúku striedavého prúdu a dvojcestne usmernenom impulzovom oblúku.

Pri skúmaní vplyvu parametrov oblúka striedavého prúdu na budenie emisných spektier Al, Ca, Fe a Si v MgO - matrixe sa zvolilo sedem typov budiacich podmienok, ktoré sa líšili jednak počtom zápalov za sekundu (100, 50 a 25), ako aj polaritou nosnej elektródy ($-$, $+$ a $-$). Tieto typy budiacich podmienok sa podrobili zhodnoteniu, ktoré pozostávalo z preskúmania vyparovacieho procesu metódou vzťahových kriviek, z určenia parametrov analytických priamok, ako aj z určenia homológie sledovaných dvojíc spektrálnych čiar, za použitia Co ako porovnávacieho prvku.

Pri tomto hodnotení sa zistilo, že z hľadiska vyššie uvedených prvkov sú najvýhodnejšie typy budiacich podmienok tieto :

\pm polarita a 100 zápalov za sekundu a $+$ polarita a 50 zápalov za sekundu.

Ukázalo sa, že kvôli úplnosti týchto výskumov by bolo vhodné preskúmať aj ďalšie typy budiacich podmienok, a to hlavne jednosmerný oblúk tak s $+$, ako aj s $-$ polaritou nosnej elektródy a budenie se 100 zápalmi za sekundu a $+$ resp. $-$ polaritou nosnej elektródy, ako aj zrovnanie dosiahnutých výsledkov komplexného hodnotenia s výsledkami pri vyššie uvedených dvoch najvhodnejších typoch budiacich podmienok.

Po uskutočnení kompletného zhodnotenia novozvolených typov budiacich podmienok bolo možné konštatovať, že sa nedosiahli, až na nepatrné výnimky výhodnejšie výsledky, ako v predošlých prípadoch, pričom týmto sa priblížili iba výsledky získané za použitia budenia so 100 zápalmi za sekundu a $+$ polaritou nosnej elektródy.

Zistilo sa ale, že budenie v oblúku jednosmerného prúdu je z hľadiska sledovaných prvkov úplne nevyhovujúce, čo čiastočne platí aj o prípade so 100 zápalmi za sekundu a $-$ polaritou nosnej elektródy.

V budúcnosti budú podrobené takémuto podrobnému

hodnoteniu strednonapäťové iskrové výboje, kde sa menením počtu zápalov za čas.jednotku a menením polarity tiež vytvorí niekoľko typov budiacich podmienok.

M. Matherny, N. Pliešovská, Katedra analytickej chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Spektrochemické stanovenie niektorých vedľajších a stopových prvkov v uhličitanových matrixoch.

Práca sa zaoberá štúdiom optimalizácie podmienok pre analýzu stopových prvkov vo vápencovom matrixe metódou emisnej roztokovej spektrochémie.

Experimentálna časť práce rieši v prvom rade výber najvhodnejších dvojíc analytických spektrálnych čiar. Tento výber sa overuje použitím rozptylových diagramov, súčasne sa hodnotí homológia dvojíc spektrálnych čiar.

Uskutočnilo sa aj štatistické vyhodnotenie parametrov analytických funkcií; stanovili sa hranice dokazu a garančné hranice čistoty.

V závere práce bolo konštatované, že pri použití roztokovej analýzy boli dosiahnuté lepšie výsledky, ako pri budení práškových vzoriek za pomoci kontinuálne pracujúcich presypových elektród, ako aj pri vyparování z vrtania uhlíkovej elektródy.

M. Matherny, Katedra analytickej chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Príspevok k problematike stanovenia hodnoty "Hranice stanoviteľnosti".

Termín hranica stanoviteľnosti nie je v súčasnej dobe v emisnej spektrochémii jednoznačne definovaný a používa sa v najrozdielnejšom význame. Ak sa použitím metódy postupného sčítanie štandardných odchýliek vypočíta zmena relatívnej presnosti, alebo tzv. absolútna chyba stanovenia analytickej koncentrácie, je evidentné že tieto dve hodnoty sa postupne v závislosti s koncentráciou menia. Preto nie je možno definovať

"hranicu stanovenia" ako hranicu, kde sa začína signifikantne meniť presnosť analytického stanovenia.

Problém bol študovaný simuláciou na počítači, kde sa sledovali vplyvy dielčích chýb resp. štandardných odchýliek parametrov kalibračných priamok a hodnoty ΔY .

Zájomová skupina laserové mikroanalýzy

1. pracovná schůze sa konala 4.11.1971 v prednáškovom sále Hlavného pavilonu VŠT v Košicích. Schůzi řídila Ing. V. Jánošíková.

Na programu byl podrobný rozbor fyzikálních jevů při interakci svazku laseru s materiálem, který provedl Ing. D. Eröss - VÚVET, Praha. Přednáška sestávala ze 3 samostatných částí na téma :

- 1) Princip laserů a rozdělení podle aktivního prostředí
- 2) Ohřev při nízkých teplotách zářivého toku
- 3) Jevy při vysoké intenzitě ozáření

V přednášce byly podrobně specifikovány účinky laseru na čisté kovy.

Po přednášce a diskusi k tomuto tématu byl projednán plán činnosti skupiny - podle výsledků předchozí dotazníkové akce, z níž vyplynulo, že o práci v této skupině má zájem asi 30 pracovišť v ČSSR.

Zájomová skupina rentgenospektrální analýzy

8. pracovná schůze se konala 4.11.1971 v prednáškovom sále Technického musea v Košicích. Schůzi řídila Dr. J. Waňková CSc. Tématem schůze byla problematika rentgenospektrálních stanovení v magnezitech.

Na programu byly tyto přednášky :

K. Flórián, M. Gálová, E. Krakovská, A. Lavrín, M. Matherny, A. Milanesová, N. Pliešovská, Katedra analytickej chémie HF-VŠT, Košice a Slovenské magnezitové závody n.p., Košice : Štatistické štúdium stanovenia systematickej chyby pri mokrych chemických analýzach, emisných optických a röntgenfluorescenčných analýzach.

Na sledovanie vzniku systematickej chyby sa zvolila štatistická metóda založená na regresnej analýze. Touto metódou sa pri stanovení Al, Ca, Fe, Mg a Si sledovala otázka vzniku systematickej chyby; menovite sledovalo sa či táto vobec vzniká a ak vzniká, v ktorej koncentračnej oblasti akou mierou sa prejavuje.

Z mokrych chemických metód sa sledovali konvenčné titračné stanovenia, termometrické titračné stanovenia a aj konvenčné gravimetrické stanovenia. Tieto výsledky sa štatisticky porovnali s výsledkami získanými na identických vzorkách MgO - matrixu dvoma spektroskopickými metódami.

Zistilo sa, že ak sa uskutočňuje u spektroskopických metód kalibrovania overenými etalonmi, tieto nikdy sa nevyznačujú systematickými chybami. U titračných metód, hlavne pri nízkych koncentráciách sa pozorovala pozitívna systematická chyba a u gravimetrických metódach negatívna.

M. Matherny, A. Milanesová, Katedra analytickej chémie HF-VŠT, Košice a Slovenské magnezitové závody n.p., Košice : Matrixefekty pri spektroskopii x - lúčov v MgO - matrixoch.

Experimentálne podmienky analýzy Al, Ca, Fe, Mg a Si v MgO ako aj v MgCO₃ sa optimalizovali v tom smere, že relatívna presnosť analytického stanovenia bola minimálne $\pm 3\%$. Merania sa uskutočnili na viackanálovom spektrometre Siemens MRS-2 v spojení s číslicovým počítačom Mincalc 351 - Dietz. Zistilo sa, že s výnimkou Fe sa nepozorovali žiadne matrixefekty. Matrixefekt u Fe je podmienený obsahom resp. kolísaním obsahu vápnika. Príčinou tohoto matrixefektu je tá skutočnosť, že

vlnová délka Fe K je 1,94 kÅ a absorpční hrana Ca K je 3,07 kÅ. V takovýchto případech je početnost impulzů analytické číary výrazně podmíněná kolísáním koncentracie rušícího prvku. Kompenzace matrice efektu se uskutočnila částečně výpočtovou metodou, tým že se skonstruoval nomogram pro jednotlivé typické koncentrační oblasti vápníka a ten se vložil do paměti počítače.

L. Č e c h , NHKG, Ostrava - Kunčice : Zkušenosti s přípravou a testováním homogenity normálů magnezitů.

Sdělení shrnuje poznatky získané při výrobě sady normálů žáruvzdorných materiálů na bázi MgO, o chování těchto materiálů v jednotlivých fázích úpravy. Srovnává účinnosti různých postupů mletí, drčení, rozdílů v chemickém složení granulometrických tříd při úpravě a vliv úpravy na homogenizaci materiálu. Tyto poznatky je možno aplikovat při úpravě laboratorních vzorků zmíněných materiálů.

V současné době vyráběná sada normálů "magnezity", která bude vhodná i pro kalibraci a kontrolu analytických křivek fyzikálně-chemických metod, se bude v průběhu roku 1972 ověřovat na úrovni Čs. analytických normálů pro chemický rozbor.

Z. V a l c h a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Standard magnezitu připravený v ÚNS Kutná Hora.

Po úvodní zmínce o vzniku akce standardů RVHP byl popsán odběr, technologické zpracování, kontrola homogenity a analytické hodnocení, včetně matematicko-statistického vyhodnocení výsledků analýz. Byly diskutovány analytické problémy jednotlivých stanovení. Závěrem byla podána informace o hotových i plánovaných standardech RVHP, které budou v prodeji u n.p. Labora Praha, závod 32.

Při přednášce byly promítnuty diapozitivy, příp. demonstrovány nákresy : diagramy průměrů některých stanovení, příklad histogramu, vzorec výpočtu směrodatné odchylky a tabulka stávajících výsledků.

Zájmová skupina instrumentálních radioanalytických metod

2. pracovní schůze se konala 22.9.1971 v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře. Schůzi řídil Ing. M. Vobecký. Na programu byly přednášky :

J. B e n a d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Nedestruktivní neutronová aktivační analýza (ND NAA).

Aktivační analýza nalézá stále širší uplatnění v oboru nerostných surovin. V poslední době se výrazněji uplatňuje snaha o instrumentální stanovení. Instrumentalizaci stanovení v aktivační analýze usnadňují polovodičové Si(Li) a Ge(Li) detektory, při jejichž použití je možná spektrometrie γ -záření s vysokou rozlišovací schopností. V RI laboratoři ÚNS jsou instalovány dva Ge(Li) detektory o účinných objemech 7 cm³ a 30 cm³ s rozlišováním lepším než 3 keV na 661 keV lince ¹³⁷Cs.

V ÚNS byla již touto metodou analyzována řada typů hornin a jednotlivých minerálů. V horninách byly např. stanovovány Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Er, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U. Obdobnou paletu prvků lze stanovit též u tektitů nebo vzorků hornin z Měsíce.

Z aplikací této metody na jednotlivé minerály jsou zajímavé například stanovení Re, W v molybdenitu, Nb, Ta, W v kasseritu a rutilu, Nb, Ta, Mn, Fe v kolumbitu a stanovení Au v sulfidech (u pyritů FeS₂ lze dosáhnout až citlivosti 5 · 10⁻¹² g Au). Jelikož metoda dovoluje vcelku snadné stanovení prvků skupiny vzácných zemin, je často používána při rozboru minerálů jako jsou monazit, apatit, fluorit, alanit a další minerály obsahující vzácné zeminy.

ND NAA se často používá při geochemických studiích, kde vzorky mají často unikátní charakter. Výhody nedestruktivnosti metody jsou obzvláště zřejmé u vzácných materiálů mimozemského původu - meteoritů. Další výhodou nedestruktivního postupu je menší pracnost a analýzy jsou též podstatně levnější.

J. K u n c í ř , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Radioizotopová rentgenfluorescenční analýza nerostných materiálů.

Radioizotopová rentgenfluorescenční analýza jako modifikace klasické rentgenspektrální analýzy se významně uplatňuje v poslední době při analýze nerostných materiálů ve dvou variantách :

Řada firem (Hilger, Nuclear Enterprises aj.) vyrábí přenosné analyzátory, využívající k excitaci charakteristického záření prvků přítomných ve vzorku radioaktivního zářiče ($^{147}\text{Pm}/\text{Al}$, ^{241}Am aj.) a k detekci vybuzeného záření scintilační sondy. Selektivita měření určité analytické linky v Rtg spektru je zajištěna použitím páru vyvážených filtrů, zhotovených z prvků, z nichž jeden má absorpční hranu těsně před analytickou linkou stanovovaného elementu a druhý těsně za touto linkou. Z difference dvou měření provedených s absorpčním a propustným filtrem (diferenční četnost) zjistí se pomocí kalibrační křivky koncentrace stanovovaného prvku.

V ÚNS byly získány podrobné zkušenosti s aplikací této metody pro stanovení Sn v rudách z oblasti Cínovce (citlivost cca 0,05 % Sn při 2 x opakovaném měření po 1 minutě); v současné době je rozpracována metodika pro stanovení dalších prvků (Cu, Pb, Zn, As, Nb, Sb aj.).

Ještě perspektivnější variantou je metoda "MULTI - EASY" (MULTI - ELEMENT ANALYSING SYSTEM), využívající opět k excitaci radioizotopového zdroje; k detekci a analýze charakteristického záření je však použito planárního polovodičového Si(Li) nebo Ge(Li) detektoru s vysokou rozlišovací schopností v oblasti RTG záření, ve spojení s mnohakanálovým analyzátorem impulzů. Např. při použití budicího zářiče $^{147}\text{Pm}/\text{Al}$ a aktivity cca 0,5 Ci, planárního Si(Li) detektoru o aktivní ploše 25 mm² a hloubce driftu 3 mm (typ SDX-25-3A NUCLEAR ENTERPRISES) chlazeného (spolu s prvním stupněm nábojově citlivého předzesilovače) na teplotu kapalného dusíku a mnohakanálového analyzátoru NTA 512 (kalibrace 0,1 keV na kanál) bylo v ÚNS dosaženo rozlišovací schopnosti (FWHM) 330 eV na K_α lince Fe. Uvedený systém umožňuje rychlou polykomponentní kvantitativní a kvalitativní

analýzu nerostných i jiných materiálů s citlivostí cca 0,1 - 0,001 % pro prvky od Ti po vzácné zeminy pomocí K linek v RTG spektru a od prvků vzácných zemin až po U pomocí L linek v RTG spektru. V současné době je v ÚNS rozpracována metodika automatického kvalitativního a kvantitativního vyhodnocování spekter pomocí malého samočinného počítače, připojeného k analyzátoru.

J. V á g n e r , Čs.komise pro atomovou energii : Aplikace a přístroje pro provozní nedestruktivní aktivační analýzu v průmyslu a geologii ve Všesvazovém vědecko-výzkumném ústavu radiační techniky v Moskvě.

V oblasti radioanalytických metod se ústav zabývá rozvíjením radioanalytických metod včetně aktivační analýzy. V poslední době jsou práce zaměřeny na provozní zařízení pro analýzu v průmyslových provozech. Pro tato zařízení jsou vyvíjeny pulsní neutronové generátory, jejichž poslední typ NG-5 je seriově vyráběn a poskytuje neutronovou emisi $6 \cdot 10^8$ n/4 s. Malorozměrové generátory NGI-6 a NGI-7 o \varnothing 45 mm jsou určeny pro kontrolu stínění reaktorů. Nyní se pracuje na pulsních generátorech s emisí 2 x vyšší než dosavadní. Doba životnosti trubic je kolem 100 hodin, cena trubice NT-8 je kolem 300 Rb. Generátory jsou využívány i v karotážních soupravách IGN-4 a IGN-6, kde však neutronová emise je vzhledem k miniaturizaci asi o 1 řád nižší.

Pro provozní použití jsou vyráběny 2 kanálové analyzátory, které měří aktivitu standardu a vzorku. Soupravy pro poloautomatickou analýzu kyslíku K-1 a K-2 jsou vyráběny seriově a jsou nasazeny asi v 15 provozech pro analýzu kyslíku a fluoru. Jedná se o stanovení kyslíku v titanu, oceli a barevných kovech v době 3 - 5 minut, takže lze přikročit k regulaci výrobního pochodu na základě údajů analyzátoru. Obdobnou aparaturou je vybavena i pojízdná geologická laboratoř "Šěna", která má i další analyzátory pro rychlou analýzu na principu rentgenfluorescenční analýzy s radionuklidovými zdroji a využívající Mössbauerova jevu.

Další oblastí průmyslových analyzátorů jsou kontinuální analyzátory roztoků a práškových hmot využívajících neutronových radionuklidových zdrojů. Jsou řešeny problémy analýzy india a kadmia v kapalných substrátech u upravárenských procesů, křemík a voda v aglomerátu, fluor v rudách a v poslední době i hliník i křemík v bauxitu, kde dosavadní přesnost je nedostačující.

Kromě pulsních generátorů jsou používány i další zdroje jako podkritický soubor s neutronovým radionuklidovým zdrojem Co-1 nebo školní reaktor typu RG-1 o výkonu 30-150 kW s neutronovým tokem 10^{12} n/s ve stacionárním provozu a 10^{15} n/s v impulsním režimu.

Zájmová skupina plamenové spektroskopie

5. pracovní schůze se konala dne 12. října 1971 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil Dr. B. Moldan CSc.

Byly prosloveny tyto přednášky :

I. R u b e š k a , ÚÚG, Praha : III. C.I.S.A.F.A., Paříž, 26. září - 1. října 1971.

Na zasedání III. Mezinárodního kongresu atomové absorpční a fluorescenční spektrometrie (CISAFA), které se konalo v budově Farmaceutické fakulty v Paříži-Luxembourg, bylo okolo 400 účastníků z 27 zemí (200 Francie, 52 Anglie, 33 Německo, 24 Belgie, 23 USA, SSSR 11, ČSSR a Maďarsko 4, Bulharsko 1). Bylo předneseno 9 plenárních referátů a 97 původních sdělení, ve třech paralelních sekcích. Plenární referáty a zasedání jedné z sekcí byly tlumočeny do dvou řečí.

Plenární referáty vyšly ve zvláštním čísle časopisu Méthodes Physiques & Analyse, což je čtvrtletník vydávaný

francouzskou společností GAMS, obdobnou naší Spektroskopické společnosti. Původní přednášky vyjdou v dalším čísle tohoto časopisu začátkem příštího roku.

V jednotlivých přednáškách se značné pozornosti těšily bezplamenové techniky atomisace, jmenovitě grafitové pece, žhavená očka, atomisace nárazem elektronů. Ve všech případech autoři však upozorňovali na dosud nevyřešené problémy rušivých vlivů a jejich mechanismu. Oproti II. CISAFA klesl počet prací věnovaných atomové fluorescenci.

Během kongresu se konala schůzka zástupců jednotlivých národů, na které se rokovalo o pořádání dalších kongresů CISAFA. Na rok 1973 byla přijata kandidatura Kanady a pro rok 1975 Austrálie na počest Dr. A. Walshe, který v daném roce odchází do důchodu. O pořádání kongresu v roce 1977 projevíli zájem zástupci SSSR.

A. N o v á , ÚÚG, Praha : Colloquium Spectroscopicum Internationale XVI. (4.-9.10.1971 Heidelberg, NSR).

XVI. Colloquium Spectroscopicum Internationale se konalo v Heidelbergu v universitní budově chemického ústavu přírodovědecké fakulty, kde současně byla instalována výstava přístrojů různých světových firem. Přednášková zasedání probíhala denně ve třech paralelních sekcích od 9. hod. do 18. hod. Celkem bylo předneseno 11 plenárních referátů, 120 odborných přednášek v sekci atomové spektroskopie a 46 odborných přednášek v sekci molekulové spektroskopie. Konferenční jazyky byly němčina, angličtina a francouzština; texty plenárních přednášek byly současně překládány do ostatních dvou jazyků.

Přednášky z oboru atomové spektroskopie se převážně týkaly snahy o zcitlivění a zpřesnění spektroskopických metod, k tomu účelu se používaly různé druhy buzení, podrobně byly studovány vlivy osnovy a sledovány statisticky podmínky buzení i vyhodnocování.

Snaha po automatizaci spektrálních analys nebyla většinou tak výrazná jako požadavek snížení meze důkazu stopových prvků.

Konference se zúčastnilo asi 600 odborníků z 29 zemí (NSR 272, Francie 63, Velká Británie 41, USA 31, Maďarsko 18, Jugoslávie 14, NDR 4, ČSSR 4, Bulharsko 3, Polsko 2).

Při závěrečné schůzce bylo rozhodnuto uspořádat XVII. Colloquium v červnu 1973 ve Florencii a v roce 1975 pravděpodobně ve Francii.

J. B. W i l l i s , C.S.I.R.O., Australia :

Research in atomic spectroscopy at C.S.I.R.O.

Division of Chemical Physics, headed by Dr. Alan Walsh, is engaged in basic research in following fields :

1. Non-flame atomizing electrically heated cells. The analytical performance of the Massmann furnace and the graphite rod (mini-Massmann furnace) were compared.
2. The use of glow-discharge sputtering for atomization of metal samples. The concentration of various elements is measured by atomic fluorescence.
3. Widths of atomic absorption lines in flames under various conditions.
4. The use of selective modulation. Simple multi-element instruments for atomic absorption determinations are being developed. Sensitivity for different elements is adjusted by different absorption path lengths.
5. Non-dispersive flame-fluorescence. Simple instruments using nitrogen-shielded flames and solar-blind photomultipliers are being developed.

Zájmová skupina lokální elektronové mikroanalýzy

9. pracovní schůze se uskutečnila ve VÚK Panenské Břežany dne 26.10.1971. Řídil ji Ing. J. Kľofáč.

Byly předneseny následující přednášky :

K. J u r e k , Geologický ústav ČSAV, Praha :
Korekce na absorpci.

K výpočtu koncentrace analyzovaného prvku je nutno znát velikost zeslabení rtg. záření ve vzorku. Přímé použití absorpčního zákona je možné pouze u metod jako je Monte Carlo nebo numerické řešení Boltzmannovy transportní rovnice. U korekčních metod běžně používaných je nutno znát rozdělení rtg. záření ve vzorku. V přednášce jsou shrnuty nejužívanější metody výpočtu korekce na absorpci (Castaing, Philibert, Theisen) a diskutovány meze použitelnosti, zejména při analýze lehkých prvků. Dále jsou uvedeny způsoby určování absorpčních koeficientů (měření, empirické určení z korekčních metod, interpolační a extra-polační výpočetní metody založené na teoretických předpokladech).

J. V l a s á k , VŠSE Plzeň : Sovětská mikrosonda MAR 1.

- a) konstrukční prvky mikrosondy
- b) detailní specifikace
- c) příklady aplikace
- d) hodnocení výhod a nevýhod této konstrukce

Na půdě Vysoké školy strojní a elektronické v Plzni byl v roce 1968 instalován sovětský elektronový mikroanalýzátor MAR 1. Zařízení byla sdružená investice OP Škoda Plzeň a VŠSE Plzeň. Na tomto základě byl přístroj určen pro řešení některých úkolů obou investorů.

El. mikroanalýzátor MAR 1 je určen k analýze prvků, počínaje atomovým číslem 13. Nejen tímto, ale i dalšími parametry odpovídá MAR 1 francouzskému přístroji Cameca z r. 1960, umístěnému v SAV v Bratislavě.

Základní technická data MAR 1 :

- minimální průměr svazku 2 μm (při 50 kV)
- urychlovací napětí od 10 do 50 kV
- citlivost analýzy cca 0,1 %
- chyba analýzy cca \pm 5 %

Na přístroji MAR 1 je možno provádět kvalitativní bodovou analýzu, lineární polokvantitativní analýzu, nebo bodovou kvantitativní analýzu. Ostatními technickými vymoženostmi dnešních typů mikroanalýzátorů MAR 1 vybaven není.

Po dvouletých zkušenostech z provozu mikroanalýzátoru MAR 1 je možno konstatovat, že jde o zařízení poměrně zastaralé, které svými parametry nedostačuje dnešním typům podobných aparátů. Přesto pro odpovídající práce dává slušné výsledky.

J. K l o f á č , VÚK Panenské Břežany : Použití mikroanalýzy při studiu krystalizace.

Coastaining elektronový mikroanalýzátor způsobil revoluční pokrok v možnostech studovat vliv podmínek ochlazování na odmíšení při krystalizaci kovových slitin. Největšího pokroku bylo dosaženo při studiu dendritického odmíšení. Odmíšení zpravidla není žádoucí a je nutno v odlitcích odstraňovat homogenačním žíháním. Zde je opět nová možnost pro použití elektronového mikroanalýzátoru. Sledovat, jak se mění při různém režimu tepelného zpracování rozdělení legujícího prvku, jak probíhá difuze, prakticky nelze jinak než mikroanalýzou. Nejedná se o zanedbatelnou věc, protože jsme měli možnost se přesvědčit, že homogenizace na našich závodech se provádí často neefektivně a nedokonale. Je to pochopitelné, protože kinetikou tohoto procesu se prakticky do dnešní doby nikdo v širším měřítku nezabýval. Stejně důležitým problémem je vznik nerovnovážných fází v důsledku odmíšení.

Pokroky při studiu krystalizace jsou v přímé závislosti na rozvoji elektronové mikroanalýzy. První rozbor provedené na přístrojích "Cameca" se dnes zdají být dávnou minulostí. Tehdy šlo více méně o to, dokumentovat charakter rozdělení větvi dendritů a poukázat na kvalitativní shodu s jednoduchým matematickým modelem. V druhém stadiu šlo o to, srovnat za různých podmínek ochlazování vzniklé vzorky a ukázat rozdíly, které zde jsou. V současné době v důsledku poměrného dostatku přístrojového času mikroanalýzátoru přecházíme na sice pracné, ale nesmírně

užitečné měření na ploše, tj. na sestrojování koncentračních map. Můžeme říci v jaký moment krystalizace vznikla, kolik tuhé fáze a jaké bylo její složení, můžeme dát odpověď na otázku, jak se v průběhu krystalizace měnila plocha mezifázového rozhraní mezi tuhou fází a zbývající taveninou. Jinými slovy plošná alespoň polokvantitativní elektronová analýza nám umožňuje sestrojovat historii krystalizace vzorku. Můžeme vlastně sestrojovat kreslený film, jak vzorek tuhne v místě našeho rozboru.

Pokroky v přístrojové technice zřejmě v blízké budoucnosti umožní sestrojovat takovéto mapy automaticky obdobně, jako dnes není problém udělat lineární analýzu. My, kdo se zabýváme krystalizací, na tento moment netrpělivě čekáme, protože to bude zároveň nová etapa v rozvoji metalografie jako celku a krystalizace zvlášť.

Několik příkladů z našich výsledků, které budou charakterizovat základní směry, které studium při krystalizaci sleduje :

- 1) Dřevitý lom
- 2) Koncentrační mapy
- 3) Dendritické odmíšení
- 4) Pórovitost litých vzorků

MOLEKULOVÁ SEKCE

12. pracovní schůze molekulové sekce se konala dne 25.11.1971 v areálu SAV v Bratislavě. Schůzi řídil Ing. Miloslav Pisárčík CSc.

Schůze byla zároveň pracovním setkáním těchto zájmových skupin :

2. pracovní schůze zájmové skupiny spektroskopie pevného stavu
1. pracovní schůze zájmové skupiny chemické spektroskopie
2. pracovní schůze zájmové skupiny spektroskopie s vysokým rozlišením a stimulované emise

Na programu byly tyto přednášky :

A. V a š k o , Ústav radiotechniky a elektroniky ČSAV, Praha : Optické vlastnosti pevných látek při přechodu z krystalické do amorfni fáze.

Nejprve je podán stručný fyzikální úvod, pojednávající o zvláštích spektroskopie pevného stavu proti spektroskopii chemické. Stručně jsou odvozeny optické konstanty, zvláště komplexní index lomu a komplexní dielektrická konstanta a vzpomenu některé veličiny specifické pro pevné látky a jejich označování.

Ze široké problematiky spektroskopie pevného stavu je pojednáno o fundamentálním absorpčním pásu a absorpční hraně nejjednodušších látek následujících čtyř skupin : Ge, InSb, CdGeAs₂; Se, Te; As₂S₃, As₂Se₃ a konečně SiO₂ a to vždy jak pro

krystalický, tak pro sklovitý stav. Na podkladě kritické diskuse literárních i vlastních dat jsou sestaveny průběhy výše zmíněných spekter. Dále je podána interpretace spekter těchto látek a diskutovány změny nastávající při přechodu mezi jejich krystalickým a sklovitým stavem. Zvláštní pozornost je věnována současnému stavu platnosti a interpretace Urbachova pravidla.

Další část přednášky je věnována různým přístupům k řešení vibračních spekter nekystalických látek. Rozdíly mezi strukturou krystalu a skla jsou ukázány na nejjednodušším příkladě lineárního krystalu, resp. skla. Dále je uveden příklad řešení vibračních spekter skla SiO₂ podle Bella a spolupracovníků a to na třírozměrném modelu a diskutován jeho souhlas s experimentálními Ramanovými a infračervenými spektry.

V dalším jsou vzpomenu zjednodušené přístupy k řešení vibračních spekter nekystalických látek lokalizovaným, resp. mřížkovým modelem a uvedeny příklady látek řešených na podkladě těchto modelů.

Jestliže předešlá část přednášky pojednávala o řešení vibračních spekter nekystalických látek jevících třírozměrnou síť, je v závěru zmínka o řešení skla s molekulární strukturou na podkladě "směsného strukturního modelu".

M. L i v a ř , Katedra organické chemie PF UK, Bratislava : Sledování kinetiky chemických reakcí metodou vibrační spektroskopie.

Souhrn přednášky nebyl dodán.

D. P a p o u š e k , Ústav fyzikální chemie ČSAV, Praha : Lamb - dip spektroskopie.

Lamb-dip spektroskopie je založena na jednoduchém fyzikálním triku, který odstraňuje rozšíření spektrálních čar Dopplerovým efektem, čímž se dosahuje v mikrovlnné nebo infračervené oblasti rozlišení řádově většího než běžnou technikou. V Lamb-dip spektroskopii prochází monochromatické záření dvakrát kyvetou tak, že po prvním průchodu se odráží zpět na detek-

tor, který je umístěn na straně zdroje. Je-li intenzita zdroje dostatečně velká, "vypálí se díra" v distribuci rychlostí molekul s rychlostí $+v_g$ při jednom průchodu a s rychlostí $-v_g$ při druhém průchodu. Jelikož molekuly s nulovou složkou rychlosti vzhledem ke zdroji jsou téměř všechny přečerpány na vyšší energetickou hladinu při jednoduchém průchodu, objeví se v tomto uspořádání na vrcholu spektrální čáry rozšířené Dopplerovým efektem úzký zářez (Lamb-dip), jehož pološířka je dána pouze dobou života hladiny. V mikrovlnné spektroskopii lze tohoto principu použít v celé oblasti spektra, v infračervené je zatím omezeno rozsahem laditelnosti infračervených laserů.

K. S a r k a , Ústav anorganické chemie SAV,
Bratislava : Určenie molekulárnych konštánt z vibračne-rotačných spektier.

V prednáške boli stručne spracované dve fázy analýzy a spracovania rotačných a vibračne-rotačných spektier. V prvej fáze sa z pozorovaných spektier určujú tzv. spektroskopické konštanty, ktoré určujú vibračne-rotačné energetické hladiny skúmanej molekuly. V druhej fáze sa spektroskopické konštanty použijú na získanie dôležitých informácií o štruktúre molekuly, najmä na určenie rovnovážnej geometrie a potenciálnej funkcie.

ZPRÁVY

Přístrojová komise

- Hvězdárna na Vsetíně, Vsetín - Jablonová, Dr. Tomáš Skandera :
Zájem o 1/ kompletní spektrograf ISP 51 včetně dlouhoohniskových komor
2/ stiloskop typu Fuess Berlin nebo typ ČKD - starší provedení
3/ zdroj DG - 1
- Státní výroby autodílů, Hrádek nad Nisou a další uživatelé stilometru FES - 1 (sovětský, fotoelektrický) hledají organizaci, která by zajistila údržbu a opravy. (Prozatím obětavě pomáhá VÚ slévárenský, Brno).
- Geologický průzkum, Ostrava - Hrabová, laboratoř Rýmařov, Ing. Mátl :
Zájem o 1/ spektrograf Q 24 - velmi naléhavé (koupě, půjčka pronájem)
2/ stativ ŠT - 9 pro sp. ISP - 22 (koupě)
- Ústřední ústav geologický, spektr. lab., Kostelní 26, Praha 7 Dr. Nová :
Nabízí prodej neb převod kmenového jmění :
Jiskrový generátor FF 20
- Moravské naftové doly n.p., Hodonín, M. Jurčáková :
Nabízí prodej :
Časový spínač Zeitschaltgerät ZG 1 z roku 1965

6. Ústav pro výzkum rud. Praha 4 - Hodkovičky, Modřanská 23,
Ing. Poláček (tel. 461851, linka 339)

Nabízí prodej :

- 1/ Stabilisátor napětí 5 kW (Křižík)
- 2/ Generátor jiskry FF20 (Zeiss - Jena)
- 3/ Generátor jiskry HFO-2 (Veb Thalheim)
- 4/ Zdroj stejnosměrného napětí 220 V / 20 A -
VÚVET Praha
- 5/ Generátor přerušovaného oblouku ABR-3
(Zeiss - Jena)
- 6/ Analogový počítač Spectrátor (Budapest)
- 7/ rychlofotometr SF-2 (Zeiss - Jena)
- 8/ Baterie Ni-Fe 12V / 240 Ah

U p o z o r n ě n í :

Máme k dispozici ještě několik výtisků sborníku přednášek
Nové směry v plamenové spektroskopii, Modra 1971

Rovněž máme na skladě některá starší čísla Bulletinu, která
na vyžádání členům zašleme.

Dovolujeme si připomenout členům Společnosti, aby veškerou
korespondenci zasílali na adresu :

Československá spektroskopická společnost při ČSAV
poštovní příhrádka 149, Praha 6.

Informace o knihách

B.W.Cook, K.Jones : A programmed introduction to infrared
spectroscopy
Heyden et Son Ltd. 1971 34,00 DM

J.R.Ferraro : Low-frequency vibrations of inorganic and
coordination compounds
Plenum Press New York 1971 309 str. 18,50 \$

T.R.Gibson, P.J.Hendera : Laser Raman Spectroscopy
Raman Newsletter 25 (1971)

F.S.Parker : Applications of infrared spectroscopy in bio-
chemistry, biology and medicine
Plenum Press, New York, April 1971 520 str. 25,00 \$

J.E.Spies : Chemische Bindung und Struktur
(Übers. aus dem Englischen) Akad. Verlagsgesellschaft
Geest et Portig K.G., Leipzig 1971

D.Steele : Theory of vibrational spectroscopy
W.B.Saunders, Company Ltd. (1971) 224 str. £ 5 15s

A.Weissberger, B.W.Rossiter : Physical Methods of Chemistry,
Vol. 1, Part 1A : Components of Scientific Instruments
John Wiley et Sons Ltd. Baffins Lane 1971

A.Weissberger, B.W.Rossiter : Physical Methods of Chemistry
Vol. 1, Part 1B : Automatic Recording and Control Computers
in Chemical Research
John Wiley et Sons Ltd., Baffins Lane 1971

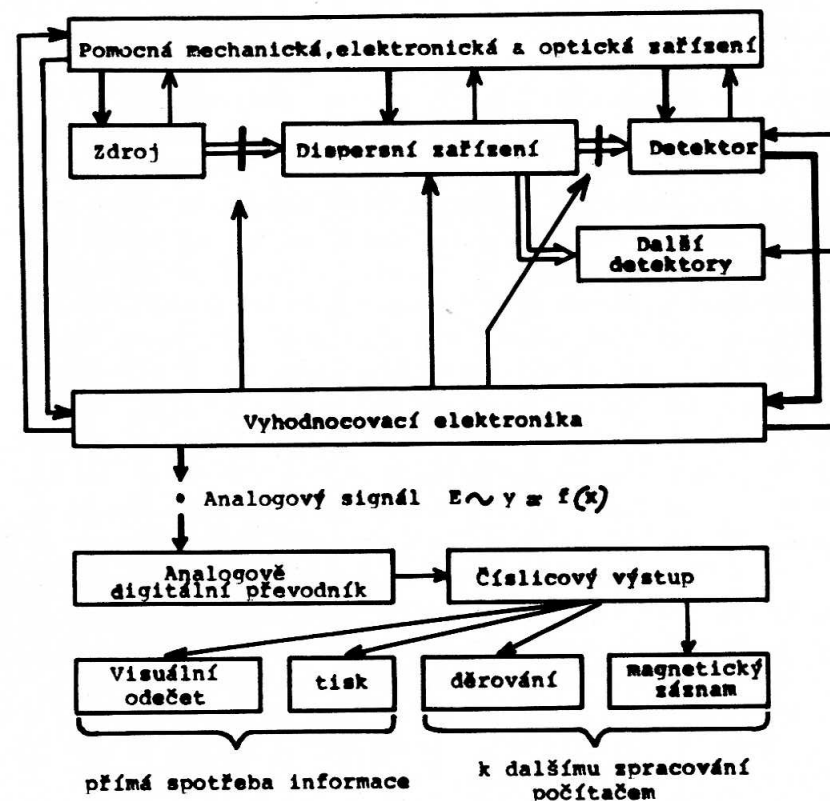
M.B.Winstead : Organic Chemistry structurale problems
Heyden et Son Ltd., 1971 25,00 DM

PŘEDNÁŠKY

Jan J o k l , Ústav makromolekulární chemie ČSAV,
Praha 6 - Petřiny : Analogové a digitální způsoby záznamu spekter.

Historicky se spektrální metody vyvíjely od kvalitativního poznávání nových jevů, vzájemných vztahů a od subjektivního měření k měřením objektivním, kvantitativním. To bylo umožněno rozvojem teorie spektrálních metod a obecným růstem instrumentální techniky. Nyní jsme svědky začínající třetí etapy vývoje, kdy lavinovitě vzrůstající množství spektrálních dat je nutno racionálně a automaticky podrobit početní analýze v číslicových počítačích.

Tato přednáška je věnována informativnímu přehledu způsobů, jak analogově či digitálně zaznamenat spektra ať již pro přímou potřebu, či pro další zpracování v číslicovém počítači. Bude užitečné popsat si zobecněný spektrální přístroj (obr. 1), protože i způsoby záznamu spektra jsou obecné. Není podstatné zda bude zaznamenáváno spektrum emisní, absorpční, hmotové či jiné. V zobecněném schématu je zdroj (jiskřiště,



obr. 1

oblouk, wolframová či deuteriová lampa, kyveta s fluoreskující látkou, ionizační komůrka atd.), dispersní zařízení (monochromátor s mřížkou či hranolem, krystal, chromatografická kolona, proměnné magnetické pole atd.) a detektor (fotonásobič, násobič elektronů, termočlánek, vodivostní cela atd.). Někdy je použito více detektorů, zvláště u poměrových metod měření. Tyto základní jednotky jsou řízeny souborem pomocných mechanických, optických a elektronických zařízení a zpětně je opět ovlivňují.

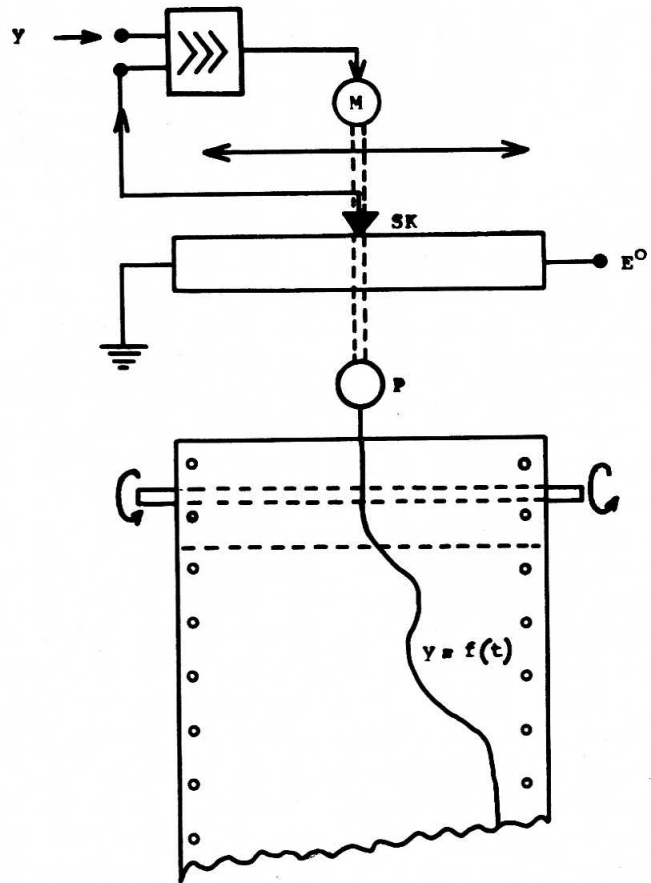
Blok vyhodnocující elektroniky zpracovává signály detektorů a souborem zpětných vazeb řídí měřicí proces, na výstupu z tohoto bloku je potom k dispozici elektrické napětí E , které je analogické hledané spektrální funkci $y = f/x$, kde x může být vlnová délka světla, čas, energie částic, velikost částic, hmota, úhel atd. a y představuje intenzitu světelného záření určité vlnové délky, absorpenci, intenzitu iontového proudu, počet částic či fotonů, koncentraci atd. Nebudeme tedy uvažovat detektory jako lidské oko, fotografickou desku a pod., které potřebují další zařízení k převodu signálu na analogovou hodnotu. Protože většina parametrů výše uvedených jako proměnná veličina x je již lineární či jinou jednoduchou funkcí času (to je určeno konkrétní konstrukcí spektrometrického zařízení), budeme se v našem obecném přehledu zabývat pouze analogovým či digitálním záznamem vztahu intenzity toku elektronů k času.

Dosud je nejobvyklejší analogový způsob záznamu spekter, kdy elektronický zapisovač pro pomalé děje a registrační oscilograf pro rychlé děje grafickým způsobem vyjádří sledovaný vztah, tj. spektrum. S rozvojem přístrojové techniky, s prohloubením teoretických znalostí spektrometrie, se stoupajícím počtem spektrálních zařízení a s požadavkem zrychlení analýzy vzrůstá zákonitě i požadavek na vyšší úroveň záznamu spekter, to jest žádá se, aby spektra mohla být podrobena hlubší a přesnější analýze než je pouhé vizuální posouzení spektra, určení polohy a hodnoty maxim a někdy i minim či inflexních bodů spektra. Řešením se dnes jeví digitální záznam spekter a to zejména tam, kde se pravidelně opakují veliké série měření, ku příkladu při seriovém analytickém využití spektrálních metod v ocelárnách, biologických laboratořích, v chemických provozech, ve zdravotnictví a pod. Dále tam, kde se vyžaduje hluboký rozbor spektra, o kterém se předpokládá že je jakousi obálkou jednotlivých fyzikálních a fyzikálně-chemických informací. Zjemněná v základním výzkumu je proto třeba podrobit spektrum dešifrování při použití středních či velkých počítačů. Převod analogového záznamu na digitální vyjádření spektra je při tom nutnou podmínkou.

V krátkém, nevyčerpávajícím, ale pouze informativním přehledu věnujeme tedy pozornost analogovému záznamu, převo-

du analogových informací na digitální i digitálních na analogové, některým způsobům využití digitálních dat a některým typickým prvkům, užívaných ke konstrukci digitálních zařízení.

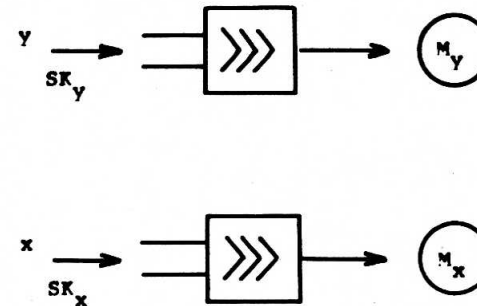
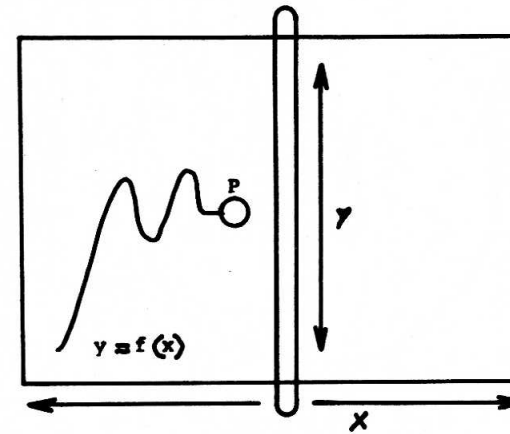
Hlavním znakem analogového záznamu spektra je jeho spojitost. Všechny spektrální pásy či čáry mají konečnou šířku. Rychlost měření, jeho přesnost (např. fotometrická) a rozlišovací schopnost (disperse) zařízení jsou určeny fyzikální podstatou spektrálního jevu a dokonalostí spektrometrické aparatury. Od analogového způsobu záznamu spektra se tedy požaduje, aby tato tři základní kritéria nezhoršil. Tedy aby podstatně nesnížil poměr užitečného signálu (informace) k celkovému šumu a aby časová konstanta záznamového zařízení nesnížila rychlost měření pod přípustnou míru. Za detektorem (převodníkem spektrální informace na elektrický signál) užívá se proto předzesilovač i zesilovač s co nejmenším vlastním šumem. Pro měření jednobáňová, tj. jednopaprsková a pod., přistupuje ještě požadavek časové stability zesílení a stálosti nulové hodnoty. U vícebáňových, poměrových měření tento požadavek není kritickým. Výstup zesilovače je zaznamenáván graficky na jednoduchém zapisovači jako funkce času, na x-y zapisovači jako vztah dvou veličin či oscilograficky (obr. 2, 3, 4). Zjednodušeně lze funkci zapisovače popsat jako neustálé automatické nastavování měrného potenciometru tak, aby z konstantního referenčního napětí E^0 odvětvoval napětí menší, rovnající se napětí sledovanému. Eventuelní nerovnost těchto dvou napětí se zesiluje v zesilovači (\gg) a zesílený signál (elektrický proud vhodné polarizace) pomocí balančního elektromotoru posune měrným potenciometrem žádoucím směrem tak, že opět obnoví porušenou rovnost obou napětí. Spolu s posuvným kontaktem potenciometru pohybuje se i pero, které graficky znamená na registrační papír průběh funkce $y = f(t)$. Papír se totiž pohybuje rovnoměrně, lineárně s časem. Je posouván pomocí synchronního motoru. Je-li např. posuv vlnových délek v monochromátoru realizován rovněž pomocí synchronního motoru, jsou parametry vlnová délka i čas spolu spřaženy, mluvíme o elektrické ose, která plně nahradí jinak nutné mechanické spojení. Zapisovač typu x-y pracuje obdobně, systém y je zcela shodný a je umístěn na pomocném pravítku, které je propojeno namísto pera



obr. 2

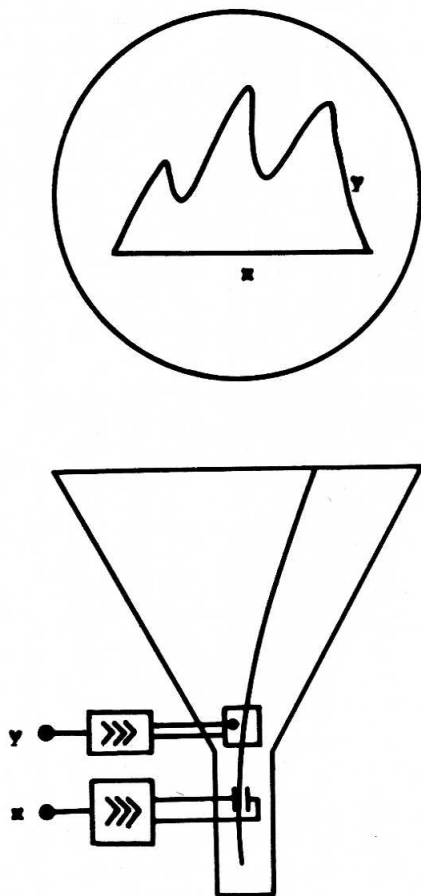
k posuvnému kontaktu potenciometru systému x . U oscilografu systém x vychyluje proud elektronů v obrazovce vodorovným směrem, systém y ovládá svislou výchylku. K vychylování se užívá párů destiček, na které se postupně vkládá el. napětí z výstupů příslušných zesilovačů systémů x a y .

Analogový výstup ze spektrální aparatury může být registrován buď přímo, nebo po analogovém zpracování. V spektrometrii to nejčastěji znamená sčítání, odčítání, poměrování,



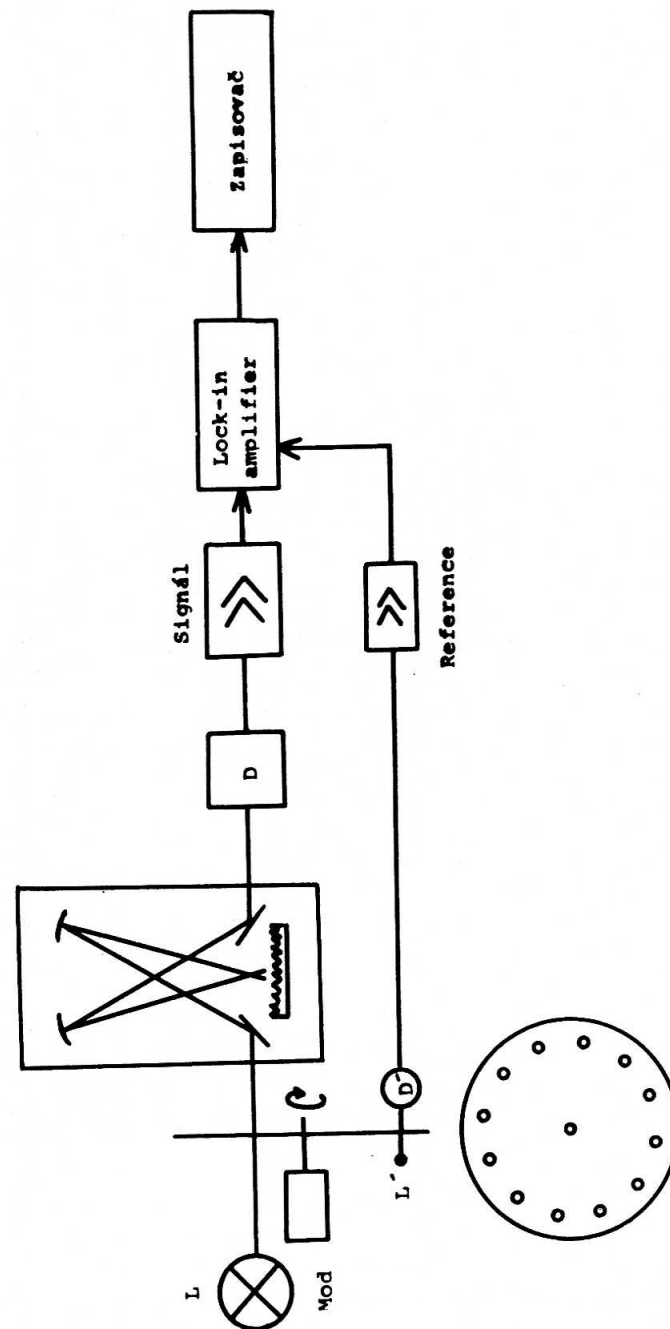
obr. 3

logaritmování a násobení dvou signálů. Dále sem patří i užití aktivních a pasivních elektronických filtrů, které potlačují v signálu všechny nežádoucí frekvence nad a pod zvolenou hranicí. Zde je snad vhodné zmínit se o velmi účinné metodě, která může značně zlepšit poměr užitečného signálu k celkovému šumu. Je to synchronní detekce tak zvaným "lock-in-amplifier"em (laboratorní slang). Velmi zjednodušený příklad použití je na obr. 5, kde je znázorněn zdroj záření, rotující kotouč děrovaný

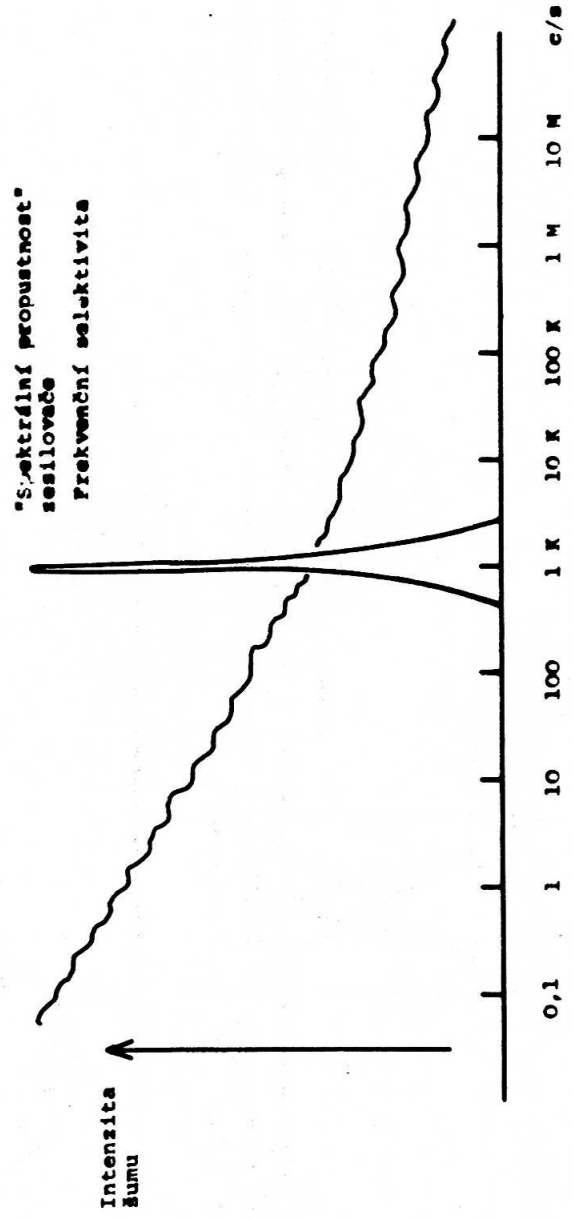


obr. 4

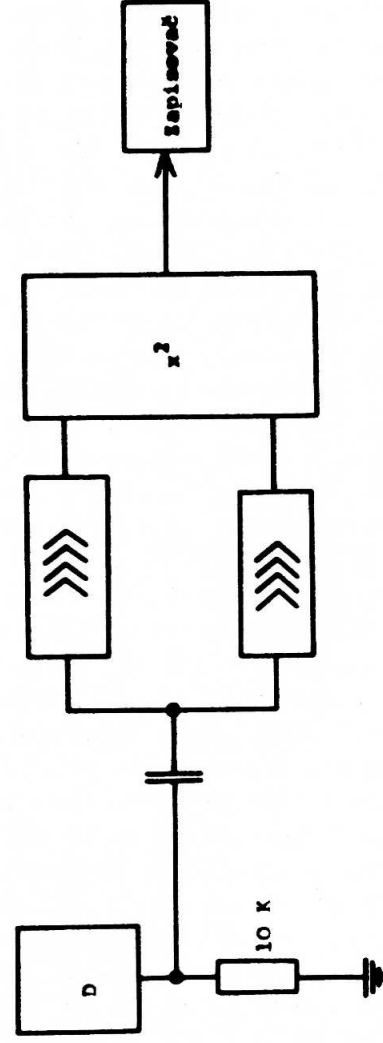
na obvodu, který moduluje záření, monochromátor, detektor a zesilovač typu lock-in. Další pomocný zdroj záření a pomocný detektor, připojené k modulatoru, "informují" zesilovač kdy má či nemá očekávat užitečný signál. Dle této informace zesilovač analogicky sčítá či odečítá zpracováváný signál, takže rušivý šum se do značné míry anuluje, zatím co užitečný signál je zesílen, usměrněn a vyveden k zapisovači. Tento způsob je použitelný vždy, máme-li mimo vlastní signál též informaci o jeho frekvenci a fázi.



obr. 5



obr. 6



obr. 7

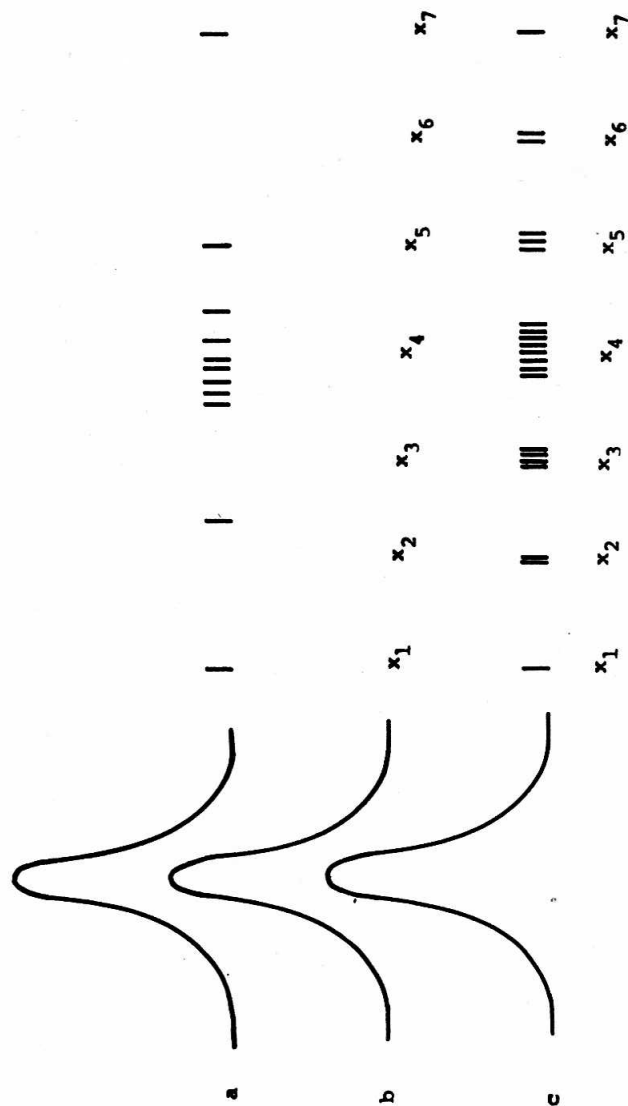
Na obr. 6 je pokus o grafické znázornění výhodnosti úzkopásmé filtrace. Na pozadí šumu je znázorněn vlastní signál. Čím "ostřejší" bude filtrace, tím méně šumu projde spolu se signálem ze spektrálního zařízení k zapisovači. Zesilovač "lock-in" umožňuje zaregistrovat signály 100 až 10000 x slabší, než celková úroveň šumu, lze na něj pohlížet jako na filtr s šíří propouštěného pásma 0,1 až 0,0001 Hz při pracovní frekvenci např. 1000 Hz. Tato šíře je určena především časovou konstantou zařízení, čím pomaleji můžeme registrovat, tím užší může být propouštěné pásmo, tím lépe odstraníme šum z užitečného signálu.

Další moderní metodou pro registraci velmi slabých signálů, na příklad v Ramanově spektrometrii, je postup, který využívá skutečnosti známé z teorie šumu, že šum roste úměrně s druhou odmocninou užitečného signálu. Na obr. 7 je patrné, že signál z detektoru je odebíráán z impedance (odporu) asi 100 x menší, než je tomu u metod jiných, oddělovacím kondensátorem je potom vlastní analogový signál odfiltrován a ve dvou zcela shodných širokopásmových zesilovačích je značně (10^5 až 10^7 x) zesílen pouze šum detektoru a pracovního odporu. Signály z těchto dvou zesilovačů se potom mezi sebou ve čtvercové diodové násobičce násobí (tedy "povýší na čtverec") a tak na výstupu násobičky je k dispozici požadovaný analogový signál. Šumy zesilovačů se při násobení vzájemně téměř úplně anulují, protože mají statistický charakter (číslo násobené nulou je opět nula), zatím co šum detektoru vstupující synchronně se sám sebou násobí. Operační zesilovač (pro sčítání a odečítání signálů, transformaci impedance atd.) a další analogové jednotky jsou dostatečně popsány v dostupných pramenech (např. informační materiály Tesly Rožnov n.p.), není je tedy třeba podrobně popisovat.

Převodníků analogických dat na údaje digitální bylo již popsáno několik desítek, zmíníme se proto jen o vybraných, nejznámějších typech.

a1) Digitální voltmetr, který obsahuje elektronický obvod skýtající sled pulsů s frekvencí úměrnou vloženému napětí.

a2) Digitální voltmetr, pracující na principu automatické komparace vloženého napětí s napětím odvozeným proměnnou

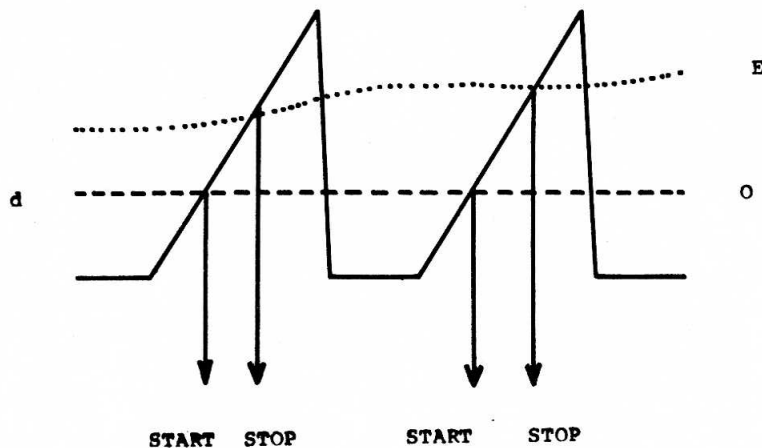


obr. 8 a-c

odporovou sítí z pomocného konstantního napětí, nastavení odporové sítě se indikuje.

a3) Digitální voltmetr, pracující se zdrojem lineárního pilového napětí (z Milerova či z fantastronového obvodu) a se dvěma komparačními obvody, které vždy při průchodu pily nulou dají příkaz start a při průchodu pily napětím rovným napětí sledovanému přikáží stop. Příkazy start a stop otevírají a uzavírají hradlo, které střídavě propouští či nepropouští signál stabilní frekvence (nejčastěji z křemenného oscilátoru), prošlé pulsy jsou pak indikovány čítačem pulsů.

Digitální voltmetry jsou tedy samostatné převodníky, nepotřebují žádné další zařízení. Na vstupu jsou opatřeny širokopásmovým zesilovačem s vysokou vstupní impedancí, aby měřený obvod nebyl zatěžován a aby nebyly zkresleny výsledky měření. Obr. 8 a, b, c, znázorňuje, jak analogový signál znázorněný křivkou je transformován výše popsanými typy digitálních voltmetrů na nepravidelný sled pulsů, na pravidelný sled čísel a na pravidelný sled



obr. 8 d

skupin pulsů respektive opět pravidelný sled čísel. Obr. 8 d znázorňuje funkci číslicového voltmetru dle a3). Čítačová či komparační část digitálních voltmetrů bývá ještě doplněna optickým číslicovým indikátorem (neonkové či fluorescenční displaye), výstupem pro tiskárnu a výstupem pro děrovačku na 5ti až 8mi stopou pásku.

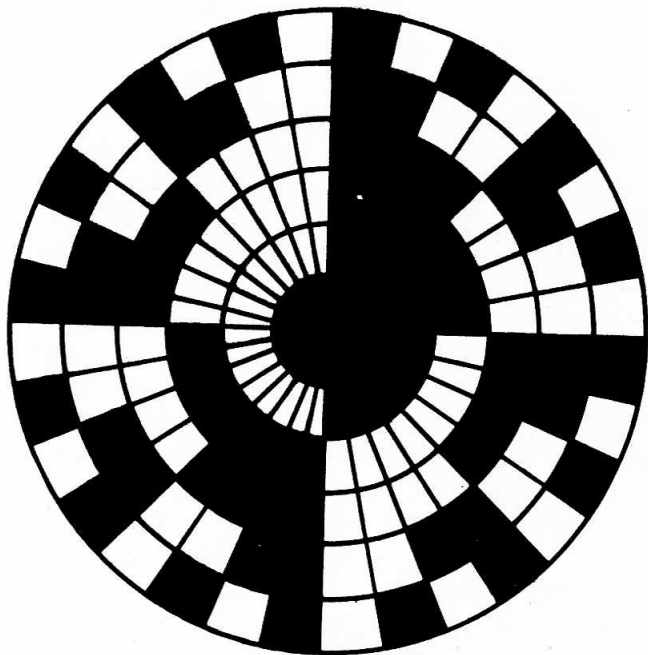
Do druhé skupiny patří převodníky využívající analogový zapisovač, např. dle obr. 2. Spektrometr má potom analogový (grafický) výstup a digitalisující adapter.

b1) Převodníky s pomocným servopotenciometrem připojeným k zapisovači. Tvrdé napětí (potenciometr má malý elektrický odpor) odvozené z polohy písátka zapisovače a z velikosti pomocného stabilního napětí se potom zpracovává digitálním voltmetrem. Příkladem tohoto řešení je zařízení připojené dr. Vítkem a ing. Chloubovou k spektrometru Perkin Elmer 621 v Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV v Praze. Výstup zařízení je napojen na RFT (NDR) dálkopis. Vyděrovaná páska pak ovládá vstup počítače ELLIOTT 503. Praktická rychlost vzorkování je asi 1 sekunda. Podobně pracoval i původní integrátor k chromatografu Perkin Elmer, kde napětí ze servopotenciometru bylo připojeno k "tachodynamu (motoru)". Obrátky tohoto zařízení byly indikovány mechanickým počítadlem obrátek. Určitou obdobou je i snímač Perkin Elmer DDR 2C pro spektrometr Pe/El 450, který byl užit dr. Livařem v Ústavu agrochemie v Bratislavě. Tento snímač spolu s následující matematickou filtrací a po redukci digitalisovaných spektrálních dat umožňuje analyzovat složité směsi látek a sledovat kinetiku chemických reakcí. K počítači je zařízení připojováno způsobem "off-line", tedy nikoliv v reálném čase měření. To umožňuje měřit i velmi pomalé reakce. System "Vítek-Chloubová" je užíván k dešifrování složených spektrálních pásů, k rozkladu na pásy jednoduché.

b2) Převodníky diskové, které mění souběžně s pohybem písátka zapisovače mechanicky vzdálenost odvalovacího kolečka od středu otáčení pomocného disku, který se otáčí rovnoměrnou rychlostí. Obrátky odvalovacího kolečka jsou opět mechanicky indikovány a to buď za jednotku doby či za celou dobu měření. V druhém případě zařízení integruje číslicově sledovanou funkci.

b3) Převodníky s kontaktním hřebenem. Pro rozsah 0 - 100 % zapisovače bývá hřeben opatřen až 1000 lineárně vzdálenými kontakty, po kterých se smýká kontakt spojený s perem zapisovače. Takto je nespojitě indikována hodnota analogové veličiny s přesností 0,1 %. Toto zařízení je však velmi choulostivé a poruchové.

b4) Převodníky s paralelním opticko-mechanickým převodem, na příklad převodník užitý u kvantometru OPTICA MILANO, kde současně s měrným potenciometrem zapisovače se otáčí skleněný disk, na kterém je fotografickou cestou nanesena černobílá maska několika soustředných mezikruží se střídavě přerušovaným vzorem. Schematicky je takováto maska znázorněna pro jednoduchý binární kód na obr. 9. Každému mezikruží je v čtecím zařízení přiřazen jeden fototransistor; kotouč je



obr. 9

rovnoměrně prosvětlen a fototransistory odečítají současně všechny binární řady digitálního převodu analogové veličiny (intensity světla, tj. koncentrace kvantometrem sledovaného prvku). Z obrázku je však též dobře patrna nevýhoda binárního kódu pro toto uspořádání. Je-li analogová hodnota přesně mezi sousedními výsečemi může neurčitost a tím i chyba digitálního převodu dosáhnout značných hodnot, zejména v poloze mezi čísly s velkou převahou nul a čísly s převahou jednotek. Proto je užíván modifikovaný kód Grayův, kde sousední číslice se liší vždy jen v jednom řádě, chyba je tak maximálně jedna jednotka celého rozsahu. Obr. 10 obsahuje srovnávací tabulku prvních členů dekadické, binární jednoduché a binární Grayovy soustavy čísel. Pro 10 mezikruží rozlišuje zařízení $2^{10} = 1024$ hodnot; maximální chyba je menší než 0,1 %.

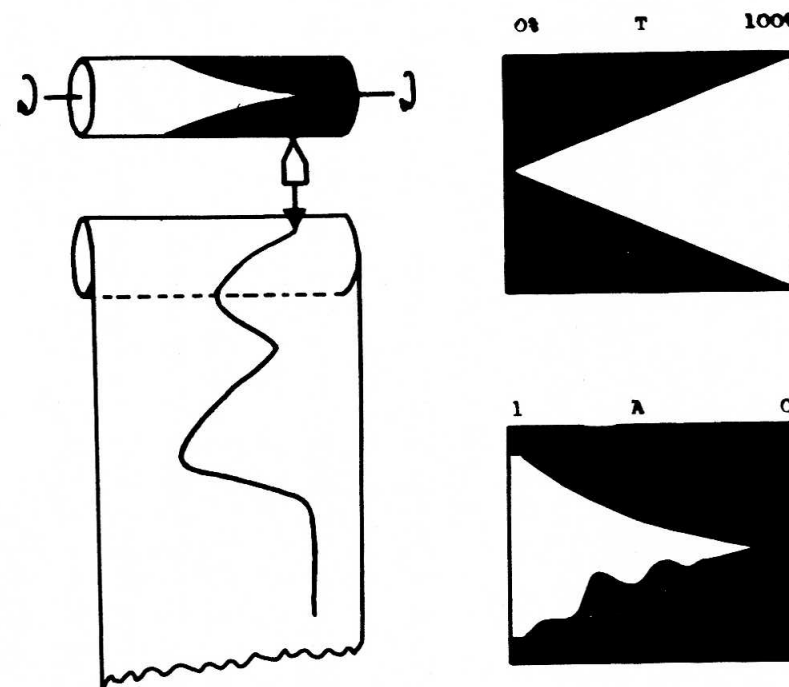
b5) Převodníky se seriovým opticko-mechanickým převodem, na příklad zařízení realizované v Ústavu makromolekulární chemie v oddělení spektrometrie. K zapisovači je připojen rotující válec s osou rovnoběžnou k pohybu písátka. Povrch válce je opatřen černobílým převodovým programem. Na obr. 11 je znázorněno schema zařízení a dále program pro lineární převod (např. pro NMR spektrometrii) i program pro současnou korekci na systematické chyby měření a na transformaci sledované funkce dle logaritmického vztahu (na příklad pro absorbní spektrofotometrii se současným převodem transparence na absorbanci a s korekcí chyb fotometrické clony měřicího přístroje). K písátku zapisovače je připojena čtecí hlavička s mikrolampou a fototransistorem. Signály fototransistoru po zesílení a po upravení ovládají hradlo, které klíčuje pomocnou konstantní frekvenci již zcela obdobně jako bylo popsáno u digitálního voltmetru varianty a3. Ve srovnání s tímto typem digitálního voltmetru je tu výhodou vyšší přesnost, absolutní stálost nuly (žádný drift) a možnost volby i velmi složitého převodního programu, který by byl nerealisovatelný elektronickými prostředky.

K převodu digitálních dat na údaj analogový, přistupujeme tehdy, je-li žádoucí tabelovaný komplex dat (na magnetofonové či děrované papírové pásce) vyjádřit přehlednou, grafickou formou. Jako příklad lze uvést výpočet ESR spektra počí-

Číslo dekadické	Číslo binární	Grayův kod
0	0000	0000
1	0001	0001
2	0010	0011
3	0011	0010
4	0100	0110
5	0101	0111
6	0110	0101
7	0111	0100
8	1000	1100
9	1001	1101
10	1010	1111
11	1011	1110
12	1100	1010
13	1101	1011
14	1110	1001
15	1111	1000

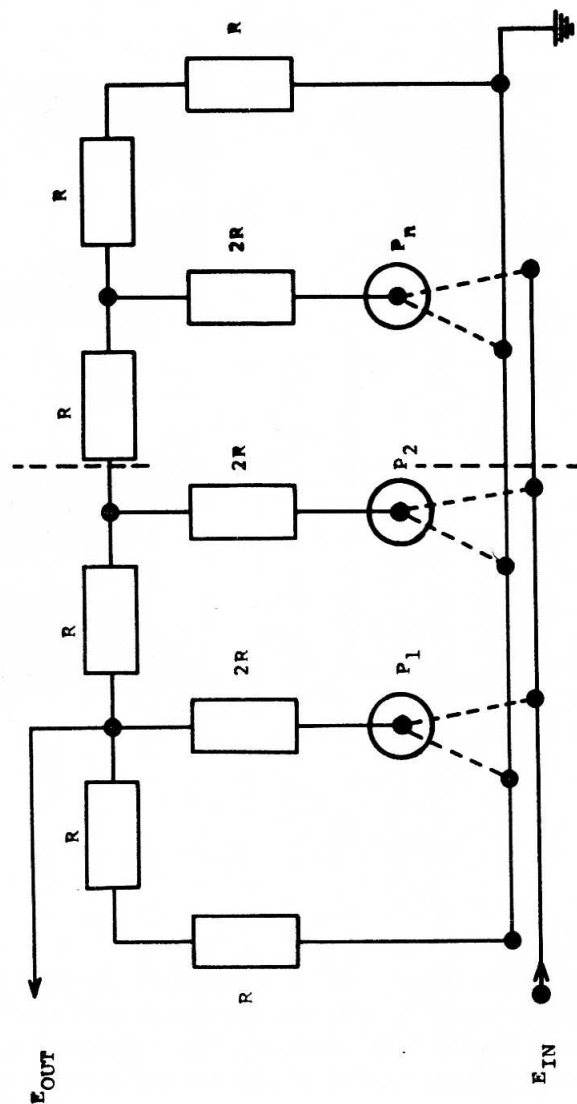
obr. 10

tačem ze zadaných, tj. "nasazených" parametrů. Výstup počítače je v tomto případě realizován 5tistopou děrovanou papírovou páskou, digitálně analogový převodník potom umožňuje zápis vypočteného spektra zapisovačem ESR spektrometru a bezprostřední srovnávání spektra vypočteného se spektrem skutečně naměřeným. Zařízení bylo realizováno v Ústavu makromolekulární chemie dr. Pilařem dotykovou čtečkou černé pásky a releovou logikou.



obr. 11

Mnohé komerční digitální přístroje mají již zabudovaný analogový výstup. Nejčastějším řešením je releové či transistorové spínání řady přesných odporů. Nevýhodou těchto systémů je skutečnost, že reálné odpory s hodnotami např. 1-2-4-8-16.....256-512-1024 ohmů jsou vyráběny nestejnou technologií, v různou dobu a z odlišných surovin. Před krátkou dobou bylo navrženo zajímavé zapojení, které řeší tento problém. Dělicí síť - obr. 12 - je sestavena pouze z jednoho druhu a jedné



obr. 12

hodnoty odporu, takže teplotní vlivy i stárnutí odporů prakticky neovlivňují přesnost analogových hodnot odvozených z číslicových údajů. Na výstupu se lineárně sčítají příspěvky jednotlivých binárních řádů. Prvý řád přispívá jednou třetinou napětí E^0 , druhý řád jednou šestinou, třetí jednou dvanáctinou atd. Zapojení jsme ověřili, vyhovuje a používáme jej k digitálnímu programování korekce spektrální citlivosti fotonásobičů u spektrofotometru.

Využívání digitalizovaných výstupních údajů nabývá neustále významu, je možno se zmínit pouze jen o některých vybraných příkladech. Často se používá digitálních výsledků ve spojení s alfanumerickou tiskárnou k automatickému zápisu analytických měření. To vede k racionalizaci práce a k zmenšení pravděpodobnosti chyby při osobním odečítání a zapisování. Dále se digitalizovaná data používají jako vstupní informace pro číslicový počítač, který dle zadaného programu zpracuje digitalizované spektrum jako celek. Digitální hodnoty ze spektrálních zařízení se rovněž využívají k přímé kontrole a k automatickému ovládní výrobních procesů. Ve výzkumu pak ještě přistupuje statistická analýza výstupních digitálních dat, což s následující korelační analýzou může přispět k objevení dosud neznámých a pouze očekávaných souvislostí.

Většinou však nelze bezprostředně propojit analogově-digitální převodník spektrálních dat přímo s počítačem, tiskárnou, zařízením pro děrování pásky či s korelační a statistickou jednotkou. Výstupní kódy a hodnoty logických napětí těchto zařízení se většinou neshodují a je nutné mezi ně vřadit převodníky. Dále rychlost počítačů bývá o několik řádů vyšší, než je frekvence výstupních dat ze spektrálních přístrojů. Proto se používá záznamu těchto dat na magnetofonovou pásku, a do počítače se data předávají ekonomičtěji v komprimovaném stavu a v době, kdy počítač není blokován jinou prací (metoda off-line). Příkladem uceleného, i když ne nejmodernějšího systému pro uvedené převodníky kódů, kompresi dat, analogově-digitální převodníky a převodníky digitálně-analogové, pro tisk dat, pro děrování na pásku i na štítky, pro číslicové čítání, pro třídění sig-

nálů do určitých tříd dle hodnoty, pro analogové podjednotky (jako filtry elektrických signálů, logaritmické členy, předzesilovače, atd.) je systém ESMATIC. Výrobce je RFT v NDR. V Československu lze využívat čítačů Tesla, děrovací zařízení a psací stroj Consul ze ZJŠ Brno, systému logických jednotek URS a REGIMAT ze ZPA a konečně lze využít i periferního zařízení k počítačové technice z Tesly, Zbrojovky Brno a Závodů průmyslové automatizace (jako fotoelektrické rychlosnímače informací z děrné pásky, kreslicí stoly, magnetické páskové paměti, integrované obvody a podobně).

Na závěr by snad bylo vhodné ukázat základní principy, kterých je využíváno v digitální technice a v různých převodnicích. Teoretickým základem je Boolova algebra, jinak též nazývaná logická či spínací algebra. V úvodu bylo řečeno, že významným znakem analogového vyjádření je spojitost. Naproti tomu logická algebra zná jen dvě hodnoty : stav 0 a stav 1, jinak též stav ano a stav ne, či stav pravda a stav nepravda. Základní postuláty pro logický součet jsou :

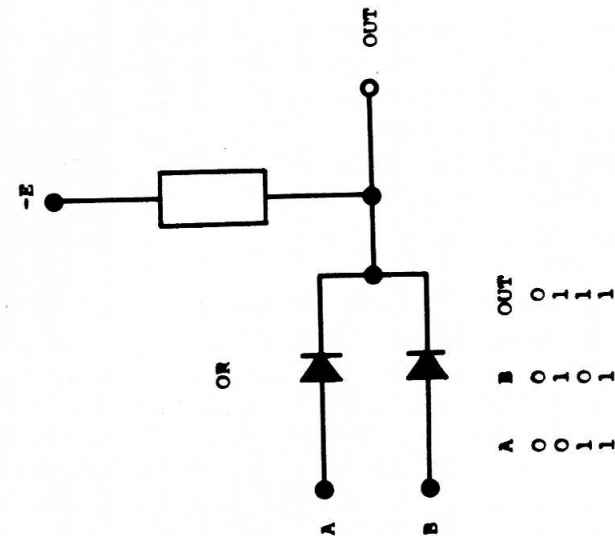
$$0 + 0 = 0, \quad 0 + 1 = 1, \quad 1 + 0 = 1, \quad 1 + 1 = 1$$

pro logický součin pak platí :

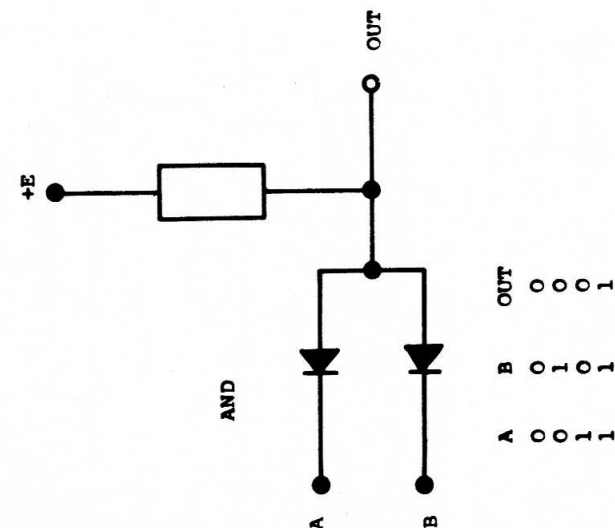
$$0 \cdot 0 = 0, \quad 0 \cdot 1 = 0, \quad 1 \cdot 0 = 0, \quad 1 \cdot 1 = 1$$

konečně pak pro logickou negaci $\bar{0} = 1, \quad \bar{1} = 0$.

Uplatnění této algebry snadno pochopíme, uvážíme-li, že dva stavy 0 a 1 se lehce realizují, např. jako nepřítomnost napětí v kritickém bodu elektronické sítě. Nejlépe bude znázornit uvedené postuláty na konkrétních případech. Obr. 13 znázorňuje diodový logický člen AND (a) spolu s jeho pravdivostní tabulkou, obr. 14 totéž pro člen OR (nebo). Platí-li úmluva, že stav 1 bude odpovídat pozitivnějšímu potenciálu než stav 0, budeme-li tedy pracovat s tzv. pozitivní logikou, vidíme, že zapojení AND dle obr. 13 realizuje postuláty logického součinu, zapojení dle obr. 14 tj. zapojení OR vyhovuje postulátům logického součtu (zde je vhodné připomenout, že kdybychom učinili úmluvu obrácenou a pracovali s negativní logikou, všechny závěry by zůstaly, pouze zapojení OR by znamenalo AND a naopak). Logické funkce lze též realizovat pomocí

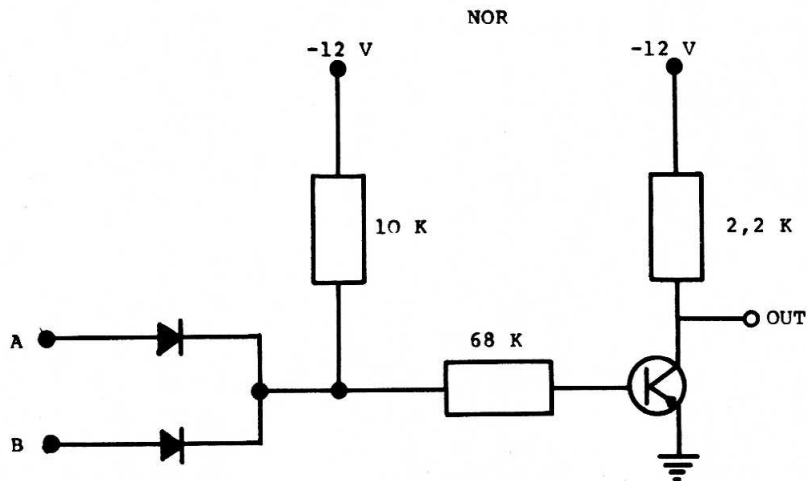


obr. 14



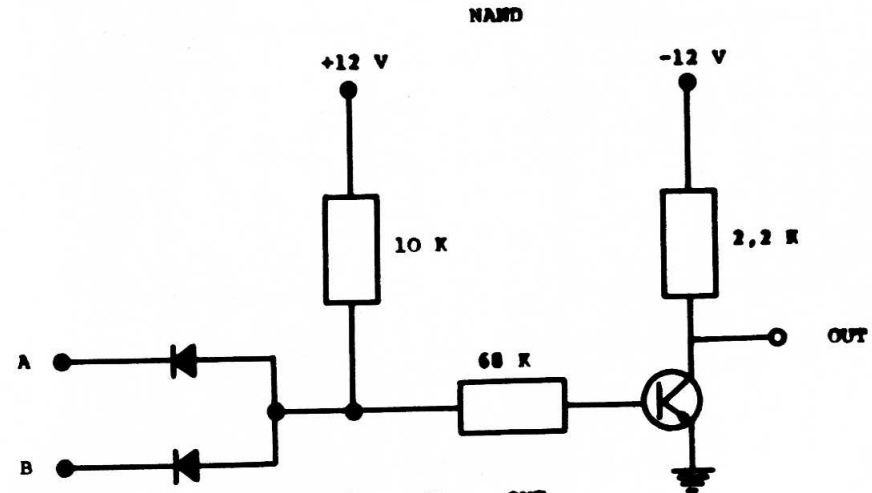
obr. 13

relé, elektronek, transistorů a nejnověji pomocí integrovaných obvodů. Příklady hybridní diodo-transistorové logiky jsou znázorněny na obr. 15 a 16, kde vidíme zapojení realizující funkce NOR a NAND, tj. logickou funkci nebo s následující negací či inverzí a funkci a, rovněž s inverzí. Pravdivostní tabulky udávají konkrétní napětí ve voltech, v spodní části v logickém vyjádření. Výhodou tohoto typu je, že je elektricky aktivní a že je možno tyto jednotky bez mezizesilovačů řetězit ve složitější logické celky. Další předností je oddělení výstupu od vstupu, čímž je odstraněno zpětné ovlivnění vstupu výstupem. Pro názornost je ještě uvedena releová verze AND a OR zapojení na



obr. 15

A	B	OUT
-10	-10	0
-10	0	-12
0	-10	-12
0	0	-12
<hr/>		
0	0	1
0	1	0
1	0	0
1	1	0

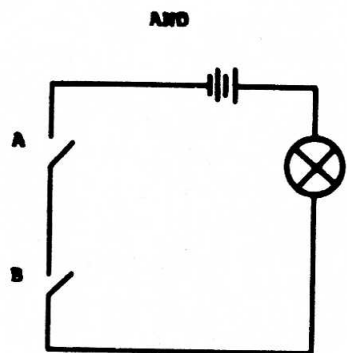


obr. 16

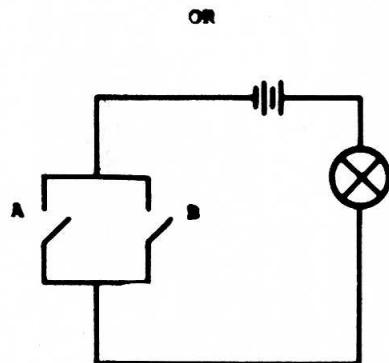
A	B	OUT
-10	-10	0
-10	0	0
0	-10	0
0	0	-12
<hr/>		
0	0	1
0	1	1
1	0	1
1	1	0

příkladu s baterií a žárovkou. Na obr. 17 vidíme, že musíme sepnout A a B kontakt, aby žárovka svítila. Na zapojení dle obr. 18 musí být přepnut kontakt A nebo B jinak žárovka nesvítilí, tj. zůstane ve stavu logické 0.

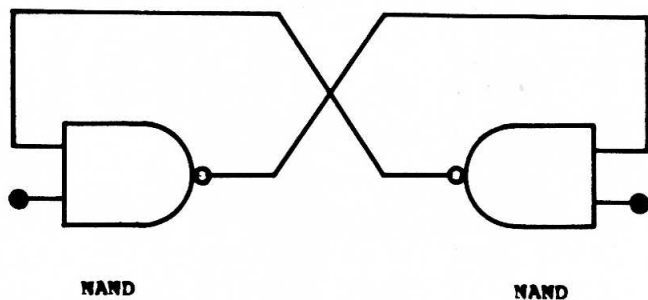
Snad vůbec nejdůležitějším prvkem digitální techniky je klopný obvod, zvaný též flip-flop, nebo dle autorů obvod Eccles-Jordanův. Je to prvek paměťový, má dva stabilní stavy a v těchto setrvává tak dlouho, dokud není příkazovým pulsem donucen k překlopení. Obvod je užíván k uchování číselnicové informace, k čítání, dále též k redukci frekvencí v poměru 1:2:4:8 atd. a k řízení výrobních i počítačích procesů.



obr. 17

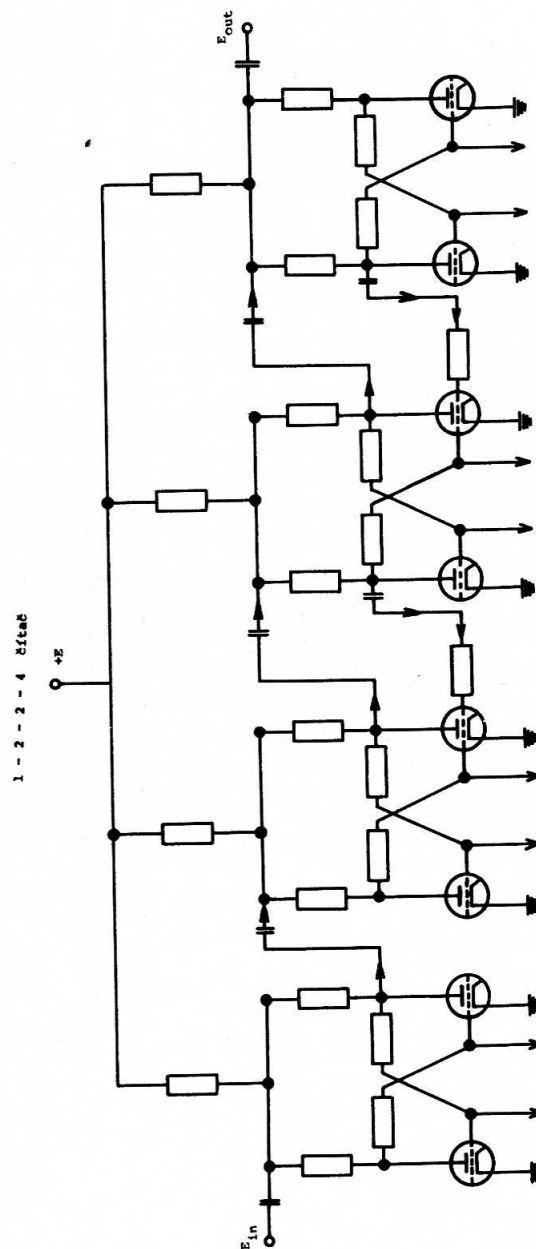


obr. 18

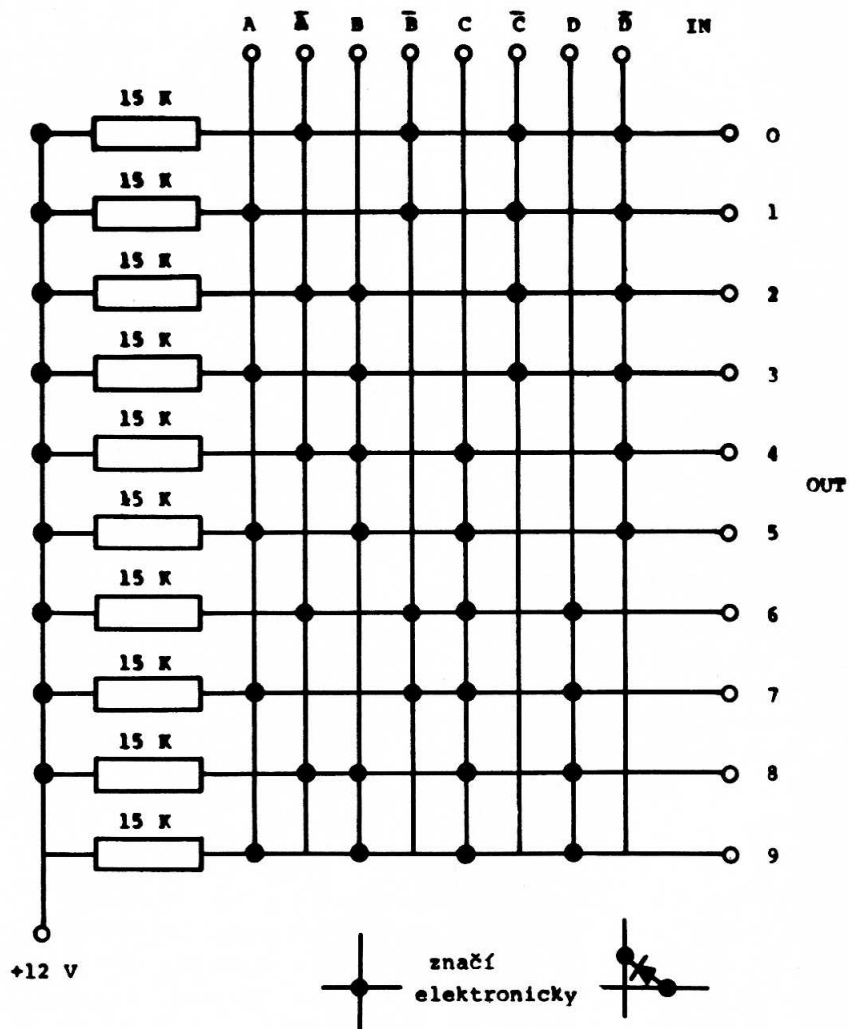


obr. 19

Na obr. 19 vidíme jeho zjednodušené provedení pomocí dvou integrovaných obvodů, lze jej však realizovat i pomocí dvou relé či dvou transistorů nebo elektronek. Zde je realizován křížovým vzájemným propojením dvou integrovaných obvodů NAND. Ve skutečnosti se klopné obvody realizují v jediném integrovaném obvodu s celou řadou dalších vstupů pro nulování, představení, pro hodinové pulsy, a pod. V jednoduchých digitálních sousta -



obr. 20



obr. 21

vách může totiž signál postupovat od jedné logické jednotky k druhé, tj. seriově. Při velké složitosti zapojení nebo při požadavku vysoké rychlosti čítání by však doba přechodu signálu celým řetězcem nevyhovovala a byla by též zdrojem dynamických poruch, jako zakmitávání a pod. Proto je nutné pracovat paralelním způsobem a všechny jednotky digitálního celku se pak překlápí či nepřeklápí nejen dle logické funkce, ale též jen v okamžiku, kdy v celém systému na všechny jednotky působí synchronizační puls, nazývaný též hodinový. Na obr. 20 je schéma jedné dekády čítače realizovaného z elektronek. Protože číslo 10 desítkové soustavy potřebuje k vyjádření v soustavě dvojkové čtyři cifry, tj. řády, musíme použít čtyři klopné obvody. Jejich čítací kapacita je však 16 hodnot, a to od 0000 do 1111. Proto pomocí zpětných vazeb je nutno šest hodnot anulovat tak, aby desátý puls uvedl čítač opět do původního stavu 0000 a na výstupu se objevil puls vhodný pro čítání další dekádou. Na obr. 21 je znázorněno zapojení binárně-dekadického diodového převodníku, který je možno upravit pro libovolný čítačový kód, např. 1-2-4-8 nebo 1-2-2-4.

Pro nedostatek času nelze se rozšiřovat o posouvacích registrech, kruhových čítačích, vratných čítačích, o navrhování a minimalizaci logických sítí pomocí Boolovy algebry, o integraci spekter, korelací a statistickém zpracování. Vážným zájemcům lze doporučit některé vybrané monografie pro úvodní studium.

Na závěr je vhodné se ještě zmínit o tzv. akumulátoru spekter, který při stonásobném opakování spektra zlepší desetkrát poměr signálu k šumu, při opakování desetitisícnásobném jej zlepší stokrát, tedy vždy úměrně druhé odmocnině z počtu měření. Princip tohoto zařízení spočívá v tom, že pro jednotlivé úseky vlnových délek se integrované digitální hodnoty spektra ukládají postupně vždy do dalších a dalších pamětí. Tímto způsobem narůstá informace lineárně s počtem měření, hodnota šumu však pouze statisticky, tj. úměrně s druhou odmocninou.

Použitá a pro další studium doporučená literatura :

RFT Mitteilungen 2/1970

J.H.Bernhard : Číslicová řídicí technika ve zkratce

SNTL 1967

G.Contessi : Aplikovaná elektronika

SNTL 1964

V.Bubeník : Prvky číslicových počítačů

SNTL 1967

Kolektiv VÚMS : Integrované obvody a jejich použití

VÚMS 1970

Millman, Halkias : Electronic Devices and Circuits

McGRAW-HILL 1967

E.J.Bair : Introduction to Chemical Instrumentation

McGRAW-HILL 1962

D.Ketchum, E.Alvarez : Pulse and Switching Circuits

McGRAW-HILL 1965

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV
se sídlem ve Výzkumném ústavu ČKD, v Praze 9 na Harfě 7.

Za ČSSS zodpovídá Dr. B. Moldan CSc.

Redakce Ing. F. Valeška. Redakční uzávěrka dne 10. února 1972.

Pouze pro vnitřní potřebu.

NČSAV - MTS IT 0228 1972

Vytiskla Státní tiskárna, n.p., závod 5, Praha 8.