

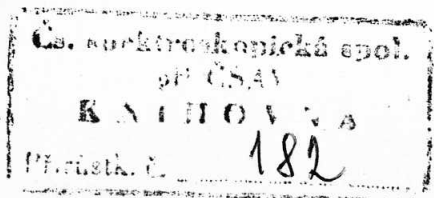
Československá spektroskopická společnost



Bulletin

40

1983



35. schůze hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti se konala dne 26. května 1983. Schůzi řídil prof. Pláško a z jejího programu uvádíme nejzávažnější body :

Dr. Špačková podala zprávu o činnosti předsednictva za uplynulé období. Dr. Sychra byl jmenován zástupcem předsedy sekce optické atomové spektroskopie. Dr. Urban převzal vedení odborné skupiny spektroskopie vysokého rozlišení. Vzhledem k tomu, že se doc. Polej vzdal funkce předsedy názvoslovné komise, navrhuje předsednictvo Dr. Musila za předsedu názvoslovné komise (české) a Ing. Pisárčika (slovenské).

Prof. Pláško předal ceny vítězům soutěže mladých spektroskopiků.

Doc. Ksandr informoval o připravovaném tematickém zájezdu na 23. CSI. Zájezdu se zúčastní 18 členů Společnosti.

Dr. Špačková podala zprávu o připravované 7. čs. spektroskopické konferenci a VIII. CANAS. Byl rozeslán 1. cirkulář a dopisy pozvaným přednášejícím.

Hlavní výbor schválil návrh kandidátky pro funkční období 1984 - 1986. Jednomyslně byl přijat návrh jmenovat Dr. Kubu, který se vzdal funkce předsedy Společnosti, čestným členem Čs. spektroskopické společnosti.

Byl přijat návrh prof. Mathernyho, aby Čs. spektroskopická společnost ve spolupráci s VŠT Košice uspořádala v září 1985 "Prekolokvium 1985".

V diskusi se projednávala možnost spolupráce s garanty dovozců přístrojů (PZO) a zapojení nově vybavených pracovišť do činnosti Společnosti.

Hlavní výbor schválil rámcový plán odborných akcí na rok 1984.

Rámcový plán odborných akcí na rok 1984

7.čs.spektroskopická konference a VIII.CANAS (Conference on Analytical Spectroscopy)
(červen, České Budějovice, 5 dnů)

Sekce optické atomové spektroskopie

Seminář zahraničních firem
(IV.čtvrtletí, Brno, 1 den)

OS spektroskopie nevodivých materiálů

Pracovní schůze jako příprava na jednání 7.čs.spektroskopické konference
(květen, Bratislava, 1/2 dne)

OS automatické spektrometrie v hutnictví

- a) pracovní schůze jako příprava na jednání 7.čs.spektroskopické konference
(květen, Ostrava, 1/2 dne)
- b) kurz "Automatická spektrometrie"
ve spolupráci s Domem techniky Ostrava
(III.čtvrtletí, Ostrava, 5 dnů)

OS atomové absorpční a plamenové spektroskopie

Pracovní schůze jako příprava na jednání 7.čs.spektroskopické konference
(květen, Praha, 1 den)

Zbývající OS se připojí podle své tematiky k uvedeným pracovním schůzím.

Sekce molekulové spektroskopie

OS vibrační spektroskopie

Kurz vyhodnocování vibračních spekter
(únor, Praha, 4 dny)

OS magnetické rezonanční spektroskopie

11.EPR seminář
(květen, Pezinská Baba, 3 dny)

OS spektroskopie vysokého rozlišení

VIII.mezinárodní konference o IČ spektroskopii vysokého rozlišení (spolupráce s ÚFCHE J.H.ČSAV)
(září, Liblice, 5 dnů)

OS spektroskopie pevného stavu

Pracovní schůze "Studium monokrystalického GaAs pomocí plazmové reflexe v infračervené oblasti"
(březen, Praha, 1 den)

OS elektronové spektroskopie a fotochemie

pracovní schůze - téma bude určeno později

Sekce speciálních spektroskopických metod

OS instrumentálních radioanalytických metod

- a) IAA 84 - sekce instrumentálních radioanalytických metod v rámci 7.čs.spektroskopické konference
- b) seminář - metodické problémy instrumentální radioanalýzy (září, Klučnice, 3 dny)
- c) přednáška prof.A.Kista (Ústav jaderné fyziky Uzb.AV) (termín není dosud určen)

OS lokální elektronové mikroanalýzy

seminář s firmou Tracor ve spolupráci se Službou výzkumu
(březen, Praha, 2 dny)

OS rentgenové spektrometrie

Pracovní schůze - téma bude určeno později
(říjen, Praha, 1 den)

OS hmotnostní spektrometrie

3.čs.konference o jiskrové hmotnostní spektrometrii ve spolupráci s VÚST A.S.Popova
(září, Praha, 4 dny)

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiálů

V dňoch 31.1. - 4.2.1983 usporiadala Krajská pobočka Slovenskej chemickej spoločnosti pri SAV Košice v spolupráci s odbornou skupinou pre nevodivé materiály Čs. spektroskopické spoločnosti a katedrou chémie HF VŠT VII. výberový seminár atomovej spektrochémie.

Seminár sa uskutočnil v priestoroch výchovno-vzdelávacieho zariadenia SMZ n.p. - závod Jelšava v Hrádku pri Jelšave.

Seminár svojou tematikou a náplňou nadviazal na predošlé semináre tejto série, ktoré sa konali v rokoch 1969 až 1981. Plenárne prednášky, referáty o pôvodných vedecko-výskumných výsledkoch ako aj prezentované posterové boli zamerané na súčasné aktuálne trendy metód atomovej spektroskopie ako aj na stav a perspektívy vývoja súčasnej techniky. Prezentované materiály boli v celku orientované na nasledovné tematické oblasti :

- rozvoj metód spektroskopie, špecifická spektroskopie vysokého rozlíšenia, problémy chemometrie ako aj uplatnenia štatistiky a teórie informácií;
- spektrachemické aplikácie v geochemii a analýze geologických materiálov;
- analytika produktov životného prostredia, látok vysokej čistoty, problematika kontaminácie v spojení so stopovými analýzami;
- prezentácia výsledkov spektroskopických analýz (posterové) z vyššie uvedených objektových oblastí.

Celkovo odznelo na seminári 25 plenárnych prednášok a odborných referátov a prezentovali sa v troch sekciách 17 posterov. Okrem toho usporiadatelia v spolupráci s PZO Incheba, Bratislava zaistili vystúpenie zástupcu firmy Instrumentation Laboratory Dr. T. Wolfa s informáciou o najnovších modeloch AAS- a EAS- ICP-spektrometrov. Referát bol doplnený predmetným inštruktážnym filmom.

Přednášky a referáty jsou v plném znění uveřejněny ve sborníku "VII. výberový seminár atomovej spektrochémie". Na seminári byla rovněž přednesena přednáška maďarského hosta.

István C o r n i d e s , Central Institut für the Development of Mining, Budapest : Perspektívy hmotnostnej spektrometrie vo výskume anorganických materiálov

Ako je známe, moderný priemysel a súčasná veda o materiáloch vyžaduje stále väčšiu výkonnosť od chemickej analytiky. Vztahuje sa to na citlivosť, spoľahlivosť a rýchlosť analytických metód, a to pre najrozličnejšie materiály a pre rôznorodé kvalitatívne a kvantitatívne požiadavky.

Anorganická analytika sa delí na nasledovné oblasti :

- anorganická analýza plynov,
- analýza chemických prvkov v anorganických tuhých látkach a v kvapalinách,
- analýza prvkov v organických (biologických) materiáloch,
- izotopová analytika.

Hmotnostná spektrometria poskytuje vhodné metódy pre všetky uvedené oblasti. Všeobecne sa vyznačuje s nízkymi hranicami detekcie, s veľkou citlivosťou, univerzálnosťou a v prípade plynových vzoriek s veľkou presnosťou.

Pri riešení izotopových analytických problémov má monopolné postavenie. V iných oblastiach konkuruje ostatným analytickým metódam (optické, emisné a absorpčné metódy, neutron-aktivačná analýza, röntgenfluorescenčná analýza), je však najtypickejšia metóda v mnohoprvkovej analýze.

V prednáške sa zameriame na výhody a nevýhody hmotnostnej spektrometrie. Výsledkom tohto porovnania a prehľadu dostaneme sa k tomu názoru, že pre najlepšie a najekonomickejšie riešenie všetkých problémov súčasnej anorganickej analytiky sú potrebné všetky uvedené metódy, ktoré sa vzájomne dopĺňajú a v prípade potreby dávajú možnosť vzájomnej kontroly.

V prípade analýzy geologických a banských materiálov výhodne sa využívajú charakteristické vlastnosti hmotnostno-spektrometrickej analytickej metódy tuhých látok. Zodpovedajúcim prístrojom je hmotnostný spektrometer iskrovým ionovým zdrojom. Jeho typickou vlastnosťou je možnosť vykonania prehľadu analýzy celej periodickej sústavy nízkymi hranicami dôkaznosti.

Základným problémom je presnosť analýzy, ktorá v prípade súčasne používaných metód nie je horšia ako presnosť optických emisných metód, však zaostáva napríklad za presnosťou atomovej absorpčnej spektrometrie.

Z tohoto dôvodu v prednáške uvedieme rôzne príčiny nedostatočnej presnosti, súvisiace s nehomogenitou geologických vzoriek, ale najmä nestabilitou typických tranzientných procesov odohrávajúcich sa v rádiovýskumnom iskrovom zdroji, ktoré sťažujú spoľahlivú kalibráciu. Ďalej uvedieme výsledky najnovších pokusov na vylepšenie tejto situácie. Tieto výsledky dokazujú, že mnohoizotopová kalibrácia s obohatenými izotopmi umožňuje dosiahnuť 5-10 percentnú presnosť aj v intervale koncentrácie pod ppm. Touto metódou štandardizácie hmotnostná spektrometria kombinuje veľkú citlivosť s dostatočnou

koncentracíou. Poznáváme však, že například v geochemickom výskume je vo väčšine prípadov (0,1-1000 ppm) dostatočná aj presnosť polovičného rádu.

Odborná skupina automatické spektrometrie v hutnictví

Dne 23.února 1983 proběhl ve VZÚ NHKG Ostrava firemní den společnosti Spectro GmbH, jehož náplní bylo předvedení mobilního spektrometru Spectrotest.

Předváděný přístroj je pojezdový emisní spektrometr určený pro kontrolu záměny materiálu. Vyrábí se v několika verzích, předváděna byla verze laboratorní. Přístroj je vybaven argonem proplachovaným jiskřístěm a odjiskřovací pistolí. Z obou zdrojů je světlo vedeno do spektrometru pomocí křemenné optiky, kde dochází k jeho rozkladu na mřížce. Z pistole je světlo dopravováno na optiku pomocí světlovodu. Přístroj je nevakuumový a jeho konstrukce umožňuje pracovat při rozdílných teplotách. U laboratorního typu je možno provést analýzu C. Přístroj má zabudovaný mikroprocesor, který slouží k jeho řízení a k výpočtu procentické koncentrace prvků ve vzorku. Výhodou přístroje je nenáročnost přípravy vzorků.

9.celostátní kurz automatické spektrometrie pro začátečníky se konal ve dnech 21. - 25.3.1983 v Havířově v hotelu Merkur. Akci zabezpečil Dům techniky Ostrava pod patronací ČUV společnosti průmyslové chemie ČSVTS. Teoretické přednášky proběhly v Havířově, praktická cvičení v TŽ VRSR, VZSKG a NHKG.

Odborným garantem kurzu byl Ing.Karel Kuboň, CSc.

SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina vibrační spektroskopie

Dne 14.ledna 1983 uspořádala odborná skupina vibrační spektroskopie ve spolupráci s VTS Pardubice ve Výzkumném ústavu organických syntéz v Pardubicích přednášku :

Bohuslav S t r a u c h , Přírodovědecká fakulta UK,
Praha : Nové trendy ve vibrační spektroskopii

V 1.části, věnované infračerveným spektrům, se přednášející věnoval recentním požadavkům, kladeným výzkumem a výrobou na metodu, přístrojovým problémům a srovnání možnosti dispersní spektrofotometrie s možnostmi IČ interferometrie s Fourierovou transformací, dále reflexní spektroskopii (ATR, FMIR) a perspektivami zpracování dat.

Ve 2.části byla pozornost věnována Ramanově spektroskopii v nových experimentálních uspořádáních, rezonanční Ramanově spektroskopii, Ramanově mikrosondě (MOLE), povrchem zesílenému Ramanově rozptylu (SERS), zmíněny byly nelineární jevy jako CARS a perspektivy jejich aplikace v chemii. Referující podal zprávu o profilu a nových směrech na VIII.mezinárodní konferenci Ramanovy spektroskopie v Bordeaux v září 1982.

Dne 13.dubna 1983 se konal v Praze ve Slovanském domě celodenní seminář firmy Perkin-Elmer, zajišťovaný PZO Incheba, na kterém se podílela také odborná skupina vibrační spektroskopie. Na bohatě navštíveném semináři byly předneseny přednášky :

J.M. C o w e l l , Perkin-Elmer, Wien, Austria : Infračervený spektrofotometr s Fourierovou transformací - model FT 1500 a jeho použití s chlazenými detektory

Konstrukce přístroje se solným klínem je originální,

vzhledem k rozsahu ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) a rozlišovacím schopnostem je jeho cena v rak. šil. 1,5 mil. dosti vysoká. Přístroj nebyl demonstrován v chodu.

J.M.Cowell rovněž referoval o novém dispersním infračerveném spektrofotometru 983, který je zřejmě v řadě dispersních spektrometrů v současné době v infračervené oblasti nejlepší.

B. Strauch, S. Hilgard, J. Pecka, katedry chemie Přírodovědecké fakulty UK, Praha: Infračervený dispersní spektrofotometr PE 684 ve spojení se stanicí dat PE 3600.

V úvodu diskutoval B. Strauch relaci mezi dispersními spektrometry a FT-interferometry ve spojení s úkoly, kladenými na IČ spektrální laboratoř. S. Hilgard seznámil plénum s vlastnostmi spektrofotometru PE 684 a zkušenostmi pracoviště s tímto přístrojem. J. Pecka potom vyložil funkci minipočítače PE 3600, sloužícího jako stanice dat, napojené přímo na spektrofotometr. V odpoledním programu demonstrovali pracovníci z PŘF UK Praha různé úlohy na stanici dat, které byly přineseny z vlastní praxe laboratoře. Demonstrace byly provázeny bohatou diskusí a zájmem účastníků semináře.

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

uspořádala ve dnech 11. - 15. dubna 1983 ve středisku SVŠT Bratislava v Kočovcích Letní školu dvoudimensionální (2D) NMR spektroskopie. Skupina organizátorů, vedená Dr. J. Schramlem, zařadila do programu Letní školy jednak přednášky, shrnující fyzikální principy a základní metodiku 2D NMR, jednak pak komentované souhrny z vybraných základních prací v tomto velmi progresivním a náročném oboru NMR spektroskopie. Mezi přednášejícími, kteří seznamovali účastníky školy se základy 2D-NMR, byl vedle pracovníků z ČSSR i Dr. Malcolm Lewitt z ETH Zurich. Na přípravě komentáře k vybraným pracím obecné i aplikační povahy, které sloužily k bližší ilustraci postupů a použití metod 2D-NMR, se podíleli všichni účastníci.

Ve dnech 8. - 10. 6. 1983 se uskutečnila ve Valticích 23. schůze skupiny na téma "Korelace v NMR spektroskopii", kterou s přípravným výborem připravil a řídil Dr. Miroslav Holík, CSc. Členům skupiny byla doporučena účast na 7. čs. spektroskopické konferenci v roce 1984; vzhledem ke konání této konference byl také odložen Mezinárodní seminář NMR spektroskopie na rok 1985. V roce 1986 se bude konat další seminář ve Valticích.

V odborném programu byly předneseny 3 plenární přednášky a 21 krátkých sdělení. Dále uvádíme abstrakta referátů, jak je vypracovali jednotliví přednášející.

Miroslav Holík, VÚČCh - Lachema, Brno: Korelace experimentálních a vypočtených chemických posunů

Korelace je pokusně zjištěná závislost mezi dvěma nebo více množinami hodnot. Nejčastěji se používají dva typy korelací: mezi strukturou a reaktivitou sloučenin (v poslední době i aktivitou enzymů a léčiv) a mezi strukturou a spektrálními hodnotami, které jsou lokalizované na určité místo v molekule a jsou úměrné energi.

Důvody pro korelace lze v podstatě shrnout takto:

- 1) utřídění výsledků a odstranění případných chyb v přiřazení,
- 2) objevení netušených závislostí, zvláště v případech, kdy korelace "nevyhovuje",
- 3) kvantitativní zhodnocení vlivu změny parametrů jedné množiny hodnot na odpovídající hodnoty z druhé množiny.

Účelem korelace je tedy studované závislosti popsat, jejich fyzikální a chemickou podstatu pochopit a chování dosud neznámých sloučenin na základě zobecněných závislostí předvídat.

Molekuly studovaného souboru se liší jen substituentem a tato změna substituentu se přenáší neměnnou částí tzv. mezičlánkem na testovací místo v molekule, kde se měří buď reaktivní nebo spektrální parametry. Z objemného souboru možných substituentů (Hammett uvádí více než 100) vypustil Taft ty, které se liší jen nepatrně - jsou to vlastně další mezičlánky se substituentem, např. různé esterové skupiny - a zbylých 14 substituentů rozdělil do 4 skupin:

- 1) NMe_2 , NH_2 , OMe , OH
- 2) CF_3 , COOR , COMe , CN , NO_2
- 3) H , Me
- 4) F , Cl , Br , I

Do minimálního setu osmi substituentů se podle Tafta berou z každé skupiny dva, ne však současně Cl a Br .

Při korelacích s NMR spektrálními daty se však ukazuje, že vhodně lze korelovat jen ty substituenty, jejichž centrální atomy jsou ze stejné periody, tj. např. C , N , O , F . Ostatní halogeny patří do jiných souborů substituentů a to, že často korelují i se substituenty druhé periody lze považovat za náhodné.

I když se při korelacích používají postupy matematické statistiky, jejich hodnocení je mírně odlišné. Protože pracujeme s poměrně malými soubory dat, zjišťujeme v podstatě jen "trend" závislosti, a jelikož se mohou při korelacích některé vlivy kompenzovat, považujeme za korelaci i závislost s malou nulovou směrnici.

Chemické posuny lze vypočítat řešením perturbované Schrödingerovy rovnice metodami kvantové chemie (SCF-MO, VB, anebo nezávislého elektronu). Tyto postupy lze však s úspěchem použít jen pro malé molekuly. Jednodušší je počítat chemické posuny z chemického posunu základní sloučeniny perturbovaného účinky substituentů.

Ovlivnění substituentů může být elektronické, jako např. u paradisubstituovaných benzenových derivátů, nebo sterické jako u orthodisubstituovaných aromátů.

V přednášce byly uvedeny příklady, jak lze těchto "poruch" v korelacích využít ke konformačním a konstitučním studiím.

J. Z a j í č e k, Ústav organické chemie a biochemie ČSAV, Praha: Využití korelací v 2D NMR spektrech pro studium struktury isotropních látek v roztocích

2D NMR spektroskopie je v současné době dělena do tří hlavních oblastí:

- korelační spektroskopie - spektra reprezentují korelační diagram mezi dvěma spektry, polohy signálů jsou určeny v obou osách chemickými posuny (homokorelovaná, heterokorelovaná spektra)
- rozlišená (resolved) spektroskopie - polohy signálů jsou určeny chemickým posunem δ a konstantou skalární interakce J (homo J -rozlišená, hetero J -rozlišená spektra)
- vícekvantová spektroskopie - signály ve spektru jsou důsledkem vícekvantových přechodů.

Informace, které lze z 2D NMR spektra získat závisí na konkrétním experimentálním uspořádání. Největšího uplatnění při studiu molekulární struktury našla zatím korelační a částečně i rozlišená spektroskopie.

Korelovaná 2D NMR spektra. Signály jsou důsledkem přenosu magnetizace z jednoho jádra na druhé pokud tato jsou ve vzájemné interakci (homo, hetero jaderné skalární interakce, chemická výměna, příčná relaxace, dipól-dipolární interakce). S výhodou lze těchto spekter využít k přiřazení signálů např.

^1H , ^{13}C , k určení prostorového uspořádání molekuly a mechanismu a kinetiky reversibilních reakcí.

Rozlišená 2D NMR spektra. Detekcí modulového spinového echa s frekvencí konstanty skalární interakce J během evoluční doby se dosáhne, že poloha signálů je určena chemickým posunem δ a konstantou J . Multiplety, které se překrývaly v 1D spektru, jsou zde dobře odděleny, pokud jim odpovídající chemické posuny jsou různé.

Vícekvantová 2D NMR spektra. Z metod vícekvantové spektroskopie je zatím význačněji využívána při studiu molekulární struktury metoda INADEQUATE (existuje i 1D verze), pomocí níž možno určit uhlíkový skelet molekuly.

M. B u d e š í n s k ý ^a, M. Č e r n ý ^b, I. B a b o r o v á ^a, T. T r n k a ^b, a) Ústav organické chemie a biochemie ČSAV, Praha, b) Přírodovědecká fakulta KU, Praha:

^1H a ^{13}C NMR studie 1,6-anhydro- β -D-hexapyranos

Byla měřena ^1H a ^{13}C NMR spektra serie volných a acetylovaných 1,4-anhydro- β -D-hexapyranos, jejich mono-, di- a tri-deoxyderivátů. Z ^1H NMR spekter bylo prokázáno, že u všech 49 studovaných sloučenin zaujímá pyranosový kruh v roztoku

(CDCl_3) zploštělou židličkovou konformací typu $^1\text{C}_4(\text{D})$. Trideoxylevoglukosan I byl zvolen jako referenční modelová sloučenina a z monosubstituovaných dideoxyderivátů byly určeny substituční efekty OH a OAc skupiny na chemické posuny uhlíků

C-1 až C-6. Bylo zjištěno, že substituční efekty do poloh α , β i γ závisí na poloze i konfiguraci substituentu. Výpočet chemických posunů uhlíků pro disubstituované monodeoxyderiváty a pro trisubstituované 1,6-anhydro- β -D-hexapyranosy byl proveden: A) použitím prosté aditivní substituční efektů, B) multiregresní analýsou optimalisací substitučních efektů přes celý soubor látek, C) použitím substitučních efektů a korekčních členů pro polysubstituované deriváty. Porovnání s experimentálními daty ukázalo, že metody A) a B) nevedou k přijatelné shodě vypočtených a nalezených hodnot a že použití korekčních členů, závislých na vzájemné poloze a orientaci dvou substituentů je nutné. Metoda C) poskytuje velmi dobrou shodu mezi vypočtenými a nalezenými hodnotami chemických posunů uhlíků.

J. L ö v y, J. H o n z l, Ústav molekulární chemie ČSAV, Praha: Studie reakcí ketylů a dianiontů odvozených od benzenofenu s acetanhydridem pomocí chemicky indukované dynamické nukleární polarizace (CIDNP).

Byl studován mechanismus reakcí benzofenonových a fluorenových ketylů a dianiontů s acetanhydridem pomocí ^1H a ^{13}C CIDNP efektů. Reakce byly prováděny v prostředí tetrahydrofuranu nebo dimethoxyethanu. CIDNP efekty byly pozorovány při mísení reaktantů jak v nízkém, tak ve vysokém magnetickém poli. Interpretace CIDNP efektů (mísení při vysokém poli) ukazuje, že při reakcích ketylů s acetanhydridem je primárním stepem O-acylace, následovaná spin-selektivním elektronovým transferem mezi ketylem a O-acylovaným ketylem. Při vyšším zředění roztoků reaktantů, nebo v přítomnosti silně koordinujících činidel dochází vedle O-acylace též k heterolytické deprotonaci acetanhydridu ketylem.

CIDNP efekty závisí silně na přítomnosti ketylů, který ovlivňuje stericky přístupná jádra a potlačuje efekty na vznikající ketonu rychlým elektronovým transferem.

U reakcí dianiontů probíhá částečně elektronový transfer mezi dianiontem a acetanhydridem za vzniku ketylů, který reaguje s další molekulou acetanhydridu. Tato reakce se v NMR spektru projevuje CIDNP efekty stejně, jako při reakcích samotných ketylů s acetanhydridem.

M. M a s o j í d k o v á, A. H o l ý, J. Z a j í č e k, Ústav organické chemie a biochemie ČSAV, Praha: Studium konformace O-fosfonylmethylderivátů nukleosidů.

O-fosfonylmethylderiváty nukleosidů Ia-Ic, IIa-IIc jsou nová analoga přirozených sloučenin-nukleosidů.

Práce se zabývá studiem konformací ribofosfonátové části těchto látek pomocí ^1H NMR spektroskopie. Bylo zjištěno, že nalezené vicinální interakční konstanty a z nich vypočtené dihedralní úhly ϕ nejlépe vyhovují interkonverzi mezi konformacemi ^2E a ^3E . U většiny sledovaných látek převažuje konformer ^3E . Zastoupení jednotlivých rotamerů kolem vazby C_5-C_4

ukazuje, že u většiny měřených látek převládá rotamer g_+ , výjimku tvoří opět vzorek IIB, u něhož převažuje rotamer g_+ .

A. L y č k a, D. Š n o b l, Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice, J. H o l e č e k, VŠCHT Pardubice:

^{13}C a ^{119}Sn NMR spektra tetra a pentakoordinovaných sloučenin cínu.

Byla měřena ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektra modelových tetra a pentakoordinovaných sloučenin cínu typu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnXY}$. Na základě hodnot $\delta(^{13}\text{C})$ a $\delta(^{119}\text{Sn})$ a $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ lze spolehlivě rozlišit tyto látky v roztoku (u pentakoordinovaných sloučenin lze rozlišit i uspořádání cis a trans). Dále byla měřena ^{13}C a ^{119}Sn NMR spektra látek typu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnOOCR}$, kde R je substituovaný alkyl nebo aryl, v deuteriochloroformu. Bylo zjištěno, že tyto sloučeniny jsou v CDCl_3 tetrakoordinované a hodnoty ^{119}Sn chemických posunů korelují s hodnotami pK_a kyselin podle rovnice:

$$\delta(^{119}\text{Sn}) = -11,8 \text{ pKa} - 58,4 \quad (N = 21; r = 0,979).$$

Václav H a b e r, Katedra organické chemie PŘF UK, Praha: Vzdálenost P-H ve fosforitanech

Zvětšení hodnoty interakční konstanty $^1\text{J}_{\text{PH}}$ v kyselých roztocích fosforitanů svědčí o tom, že s rostoucí polarizací fosforitanového aniontu se zkracuje vazba P-H. Abychom zjistili, zda k podobnému jevu dochází i u pevných látek, změřili jsme ^1H -NMR spektra několika polykrystalických fosforitanů s různě velkými kationty. Nejvhodnější ke studiu jsou dvojice izostrukturálních sloučenin, u nichž lze předpokládat, že intermolekulární interakce zůstává přibližně stejná; zvětšení druhých momentů spekter v pořadí $\text{SrHPO}_3 < \text{CaHPO}_3$ a $\text{Cs}_2\text{HPO}_3 < \text{K}_2\text{HPO}_3$ svědčí o zkrácení vazby P-H u fosforitanů s menšími kationty. Srovnání tvaru změřených spekter se spektry vypočtenými - za předpokladu náhodné orientace částic a Gaussovského tvaru elementárních čar - ukázalo, že délka vazby P-H přibližně koreluje s ionovým potenciálem kationtu.

D. Š a m a n, M. B u d e š í n s k ý, Ústav organické chemie a biochemie ČSAV, Praha: Řešení struktury přírodních látek pomocí 2D-NMR spektroskopie.

2D-NMR spektroskopie bylo použito k určení NMR parametrů a řešení struktury přírodních látek seskviterpenického charakteru. Korelovaná 2D-NMR spektra posloužila k ověření dříve popsaného přiřazení signálů ^1H a ^{13}C NMR spekter, k přiřazení u dosud neměřených sloučenin a stanovení interakčních konstant $^1\text{J}_{\text{CH}}$. Různé typy 2D-NMR technik byly demonstrovány na

příkladech 2D spekter seskviterpenických laktonů acetylismontanolidu, artemisininu, arnicolidu B a arctolidu.

J. P o k o r n ý, Ústav experimentálnej biológie a ekológie CBEV SAV, Bratislava, T. L i p t a j, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava: Štúdium interakcie iónov kovov s fosfolipidmi a biomembránami pomocou NMR spektroskopie.

Štúdium interakcie iónov kovov s fosfolipidmi a biomembránami je spojené s interpretačnými a experimentálnymi ťažkosťami. Je preto výhodné nahradiť fosfolipidy vhodnou modelovou zlúčeninou a biomembrány modelovou membránou - lipozómom. V našej práci sme modelovali fosfátovú skupinu fosfolipidov aniónom H_2PO_4^- . Na základe štúdia účinku iónov kovov na chemický posun jadier ^{31}P tohto aniónu sme zistili, že ióny Cd^{2+} , Ag^+ , Na^+ prenikajú hydratačným obalom fosfátového aniónu a rozrušujú vodíkové mostíky spájajúce ho s vodným prostredím. Na rozdiel od týchto iónov ióny Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} a Sr^{2+} neprenikajú natoľko hydratačným obalom fosfátového aniónu a nerozrušujú vodíkové mostíky. Analogické výsledky sme získali, keď sme študovali interakciu iónov kovov s lipozami z vaječného lecitínu vo vodnom prostredí. Interakciu iónov kovov s fosfolipidmi sme tiež študovali pomocou ^1H NMR spektroskopie, pretože na základe účinku iónov kovov na chemický posun protonov polárnej skupiny fosfolipidov sa dá určiť relatívna vzdialenosť iónu kovu od daného protonu. Zistili sme, že v tzv. organickej fáze zloženej z chloroformu, metanolu a vody v pomere 86:14:1 ióny Cd^{2+} prenikajú bližšie k fosfátovej skupine vaječného lecitínu než ióny Ca^{2+} . Na základe uvedených experimentov predpokladáme, že ióny kovov interagujú s fosfátovou skupinou fosfolipidov analogicky ako s aniónom H_2PO_4^- .

Vladimír M l y n á r i k, Československý metrologický ústav, Bratislava: Meranie interakčných konštánt uhlík-chlór

Chlór sa nachádza v prírode ako zmes izotopov ^{35}Cl a ^{37}Cl s relatívnym zastúpením asi 3 : 1. Oba izotopy majú spin 3/2 a pomerne veľký kvadrupólový moment, takže ich relaxačné časy sú veľmi krátke a interakčné konštanty so susednými atómami v molekule sa nedajú priamo merať. Nepriamo meranie interakčných konštánt uhlík-chlór je možné prostredníctvom ^{13}C relaxačných časov v rotujúcej súradnicovej sústave. Týmto spôsobom boli zistené jednoväzbové interakčné konštanty ^{13}C - ^{35}Cl v 1-chlorbutáne, 2-chlór-2-metylpropáne, chlórbenzéne, 4-chlór-anilíne, acetylchloride a benzoylchloride. Podobne ako pri C-F interakciách je veľkosť C-Cl interakčných konštánt ovplyvňovaná hlavne tvorbou π väzby medzi uhlíkom a chlórrom a s charakterom uhlíkového orbitálu v C-Cl väzbe. Výraznejšie rozdiely v C-Cl interakciách sú spôsobené väčšou polarizovateľnosťou chlóru.

Jaro K o m e n d a , katedra teoretické a fyzikální chemie PF UJEP, Brno, Klaus-Dieter S c h l e i n i t z , Ulrich H e s s , chemická sekce Humboldtovy university, Berlin :

Korelace ^{13}C posunů s elektronovými hustotami v řadě substituovaných chinolinů a azomethinů.

Stínící konstanty uhlíku 13 lze v řadě případů úspěšně korelovat s lokálními elektronovými hustotami, počítanými kvantově-chemickými metodami. Detailní studium molekul chinolinu a benzylidenanilinu ukázalo, že tyto posuny jsou zde dobře korelovatelné s náboji počítanými nejen metodou CNDO/2, ale i metodou EHT (náboje EHT v těchto seriích korelují s náboji CNDO/2). Naproti tomu trend π -nábojů nesleduje celkové elektronové hustoty a korelace chemických posunů s π -náboji v těchto dvou seriích není uspokojivá.

Pro 18 různě substituovaných azomethinů (149 hodnot chemických posunů) byla nalezena korelační rovnice

$$\delta_{\text{C}} = 132.15 + 59.49 q^{\text{EHT}} \quad (r = 0.976)$$

Ojedinelé postavení mají uhlíky substituované halogenem, jejichž posuny jsou posunuty značně k vyšším polím a pro něž platí korelační rovnice

$$\delta_{\text{C}} = 110.76 + 46.12 q^{\text{EHT}} \quad (r = 0.962)$$

Ukázalo se však, že i tyto posuny lze korelovat s posuny ostatních uhlíků, vezme-li se v počet součet nábojů uhlíku a na něj přímo vázaného halogenu.

F. H a l m o , T. L i p t a j x , M. Š i n g l i a r , Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky, xCentrálné laboratórium NMR CHTF SVŠT, Bratislava :

Substitučné efekty v ^{13}C NMR spektrách polyéterpolyolov

Príčiny jemnej disperzie čiar v ^{13}C NMR spektrách polyéterpolyolov polyoxyetylénového/polyoxypropylénového typu sú spôsobené substitučnými efektami metylových skupín cez jednu až štyri väzby na atomy uhlíkov hlavného reťazca. Výsledkom interpretácie spektier je sekvenčná analýza triádovej štruktúry reťazca polyéterpolyolov, ktorý je definovaný pomocou ôsmich typov pravidelných triádových sekvencií.

Ján I m r i c h , Pavol K r i s t i a n , Ján D ž a r a , katedra organickej chémie a biochémie PF UPJŠ, Košice :

Štúdium vzťahov medzi elektrónovou štruktúrou a ^{13}C chemickými posunmi skupín C=X u močovín a ich sírnych a selénových analogov.

Namerali sa ^{13}C NMR spektrá série substituovaných N-aroyle (tio, seleno) močovín $\text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-NH-C(=X)-NH-C}_6\text{H}_4\text{-R}^2$ /I/ /a/ $\text{R}^1 = \text{Me, H, NO}_2$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{S; b/ R}^1 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{Me}_2\text{N, OH, MeO, Me, H, Br, MeCO, NO}_2$ $\text{X} = \text{O, S, Se}$ / a tiomočovín typu

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH-C(=S)-NR}^3\text{R}^4$ /II/ /NR $^3\text{R}^4$ =NMe $_2$, NCH $_3$ C $_6\text{H}_5$, N/C $_6\text{H}_5$ /2/- IIA; /NR $^3\text{R}^4$ = NHC $_2\text{H}_5$, NHCH $_2$ C $_6\text{H}_5$, NHCH $_2$ CH $_2$ OH/ - IIB. U zlúčenín I sa sledoval vplyv substituentov R 1 , R 2 na chemické posuny uhlíkov aromatických kruhov, C=X a C=O skupín. Zistilo sa, že efekt substituenta R 1 sa prenáša len na uhlíky benzoylu a efekt R 2 iba na uhlíky susedného aromatického kruhu, čo potvrdili aj lineárne korelácie so σ_p^+ resp. χ_s konštantami substituentov.

Pri tiomočovínach II sa pozorovala závislosť $\delta_{\text{C=S}}$ od pK $_a$ konštant aminov použitých na ich syntézu. Rozdiely medzi $\delta_{\text{C=O}}$ u derivátov IIA a IIB potvrdzujú existenciu intramolekulovej vodíkovej väzby CO...HN 4 u IIB derivátov. Z výsledkov meraní selenmočovín I /X=Se/ vyplynul väčší chemický posun C=Se uhlíkov v porovnaní s analogickými C=S posunmi príslušných tiomočovín, čo zrejme súvisí s vyššou polaritou väzby C=Se a nedokonalou kompenzáciou zlomkového kladného náboja selénového uhlíka zvyškom molekuly. Z nameraných hodnôt sa určili inkrementy pre CONHCSNH- a CONHCSeNH- zoskupenie na aromatickom jadre.

Miloslava D a n d á r o v á , Daniel V é g h , Jaroslav K o v á č , Katedra organickej chémie CHTF SVŠT, Bratislava : Stereochémia patčlánkových heterocyklických zlúčenín s dvojitou väzbou v bočnom reťazci

Stereochémia E a Z izomérov 1-/5-nitro-2-furyl/-2-Y-etylénov, 1-/5-nitro-2-tienyl/-2-Y-etylénov a niektorých trisubstituovaných etylénov sa študovala pomocou ^1H NMR spektroskopie. Pre určenie konformácie 2-furyl-, resp. 2-tienyletylénového systému sa použila stereospecifická interakčná konštantá ďalekého dosahu medzi olefinickým protonom bočného reťazca a protonmi furánového, resp. tiofénového jadra a chemické posuny protonov heterocyklického kruhu, pričom sa získali určité závery týkajúce sa preferovanej konformácie E a Z izomérov študovaných zlúčenín. U 1-/5-nitro-2-furyl/-2-Y-etylénov sa zistila preferovaná konformácia furylového substituenta vzhľadom na dvojitú väzbu bočného reťazca s-trans u E izomérov a s-cis u Z izomérov. E a Z izoméry tiofénových derivátov existujú v s-trans konformácii.

L. M a l í k , J. C v e n g r o š , J. B a r t e k , Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava : NMR analýza zmesi alkyľfenolov a alkyľsalicylových kyselín

Vlastnosti vápenatých solí alkyľsalicylových kyselín, používaných ako DD prísady do olejov pre preplňované motory, závisia okrem iného na obsahu nezureagovaných fenolov, na polohe substitúcie alkyľového reťazca, ako aj jeho charaktere.

Použitie NMR spektroskopie ako analytickej metódy dovoľilo v priebehu syntézy stanovenie koncentrácie 3-alkyl a 5-alkyl-salicylových kyselín, 2-alkyl a 4-alkyl-fenolov, identifikáciu alkyľov s rôznou dĺžkou bočného reťazca, ako aj identifikáciu vedľajších produktov v podobe dikarboxylových kyselín.

Pavol N o v o m e s k ý , Katedra analytickej chémie
FaF UK, Bratislava : Štruktúra reakčných produktov aromatických aldehydov s aminohydroxámovými kyselinami

Typickým reakčným produktom aromatických aldehydov s látkami, ktoré majú v molekule primárnu aminickú skupinu, sú Schiffove zásady obsahujúce azometínovú skupinu $-\text{CH}=\text{N}-$. V práci boli študované reakčné produkty salicylaldehydu a 2-pyridinaldehydu s kyselinou aminoacethydroxámovou, resp. o-aminobenzhydroxámovou metódami ^1H a ^{13}C NMR spektroskopie. Prítomnosť Schiffovej zásady bola zistená iba v roztoku (DMSO- d_6 , laboratórna teplota) reakčného produktu salicylaldehydu s kyselinou aminoacethydroxámovou (^{13}C NMR : 168,7 ppm, CH; 59,3 ppm, CH_2 ; ^1H NMR : 8,54 ppm - CH; 4,13 ppm - CH_2). V tomto roztoku je prítomná ďalšia zlúčenina, ktorú pokladáme za cyklickú formu Schiffovej zásady. Vzniká adíciou hydroxámovej $-\text{NH}-$ skupiny na $-\text{CH}=\text{N}-$ väzbu. Rovnaký typ reakcie predpokladáme i u ostatných zlúčenín, kde sú v roztoku za rovnakých podmienok prítomné iba cyklické formy, ktorými sú zlúčeniny typu imidazolidónov, resp. chinazolidónov, podľa použitej hydroxámovej kyseliny (^{13}C NMR : 69,4 - 77,5 ppm, CH; 46,2 - 46,3 ppm, CH_2 ; ^1H NMR : 5,31 - 6,20 ppm, CH; 3,27 - 3,51 ppm, $^2\text{J} = 15,8 - 16,2$ Hz, CH_2). Disociácia labilných protonov študovaných zlúčenín bola sledovaná zo závislosti ^1H chemických posunov na pH meraného roztoku.

Pavol K o č i š , A.I. U s o v , S.V. J a r o c k i j ,
Chemický ústav SAV, Bratislava : Štúdium štruktúry kvasinkových manánov a arabinánov vyšších rastlín pomocou ^{13}C NMR spektroskopie

Manány bunkovej steny kvasiniek podľa doterajšej koncepcie majú hlavný reťazec zložený z α -1 \rightarrow 6 zviazaných zvyškov D-manopyranózy, ktoré sú úplne alebo čiastočne substituované v polohe 2 ojedinelými zvyškami α -D-manopyranózy, alebo reťazcami rôznej dĺžky s α -1 \rightarrow 2 a v mnohých prípadoch α -1 \rightarrow 3 zviazanými zvyškami D-manopyranózy. V našej práci sme vychádzali z jednoduchších manánov i arabifuránov, ktoré mali známe niektoré údaje chemickej analýzy (napr. metylačná analýza). Interpretáciu signálov sme robili pomocou údajov ^{13}C NMR pre radu syntetických α -manooligosacharidov, známych z literatúry a všeobecných zákonitostí zmien rezonancie signálov ^{13}C v molekulách sacharidov v závislosti od miesta O-glykozidácie i orientácií substituentov pri atóme uhlíka, ktorý je zapojený do glykozidickej väzby a s ním susediacich uhlíkových atómov. Postupne boli určené všetky zložitejšie manány a týmto spôsobom bola prvýkrát pomocou ^{13}C NMR spektroskopie prevedená úplná interpretácia spektier 16 silne rozvetvených kvasinkových manánov a ich priradenie k určitým štruktúrnym typom. Pri identifikácii arabinánov sme vychádzali z α -L-arabinánu kôry vrby bielej (*Salix alba* L.) so zvyškami L-arabi-

nofuranózy, zviazanými medzi sebou väzbami 1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3, 1 \rightarrow 5. Využitím získaných výsledkov sme interpretovali spektrum ďalšieho úplne neznámeho L-arabinánu z korenov ibiša lekárskeho (*Althaea officinalis* L.).

Bolo ukázané, že ^{13}C NMR spektroskopie umožňuje i kvantitatívnu analýzu všetkých monosacharidných reťazcov, ktoré sa nachádzajú v nepravidelných silne rozvetvených polysacharidoch, ku ktorým patria aj manány kvasiniek i arabinány vyšších rastlín.

Všetky látky boli odmerané na spektrometri fy Bruker-Physik WM-250.

V. S k l e n á ř , I. K r e j č í , V. H ú s e k ,
Z. S t a r č u k , Ústav prístrojové techniky ČSAV, Brno :
Širokopásmový heteronukleární decoupling : Srovnání a praktické ukázky nových technik

Během posledního roku bylo dosaženo výrazného pokroku v oblasti vývoje nových technik širokopásmového heteronukleárního decouplingu. Dosud používané techniky (šumová modulace, fázová modulace 0-180° s proměnným kmitočtem, Chirp ...) vyžadovaly pro dobrý decoupling, tj. pro malou zbytkovou interakční konstantu J_R , která přispívá co nejméně k rozšíření signálu, poměrně značný výkon (obvykle 5-8 W). Kontinuální ozařování způsobuje pak v důsledku dielektrických ztrát ohřev vzorku a problémy při měření roztoků s vyšším obsahem iontů, při měření za nízkých teplot a při tzv. decouplingu širokých spekter.

Jsou charakterizovány nové techniky MLEV-16, WALTZ-4, WALTZ-8, WALTZ-16, WALTZ-32 a WAUGH-256. Je ukázán jejich základní princip, nároky na instrumentální parametry a teoretické limity jejich účinností. Experimentálně byla jejich funkce ověřena s použitím decoupleru řízeného mikro počítačem INTEL 8085. Byl vytvořen program umožňující snadnou záměnu používaných sekvencí a testování vlivu instrumentálních chyb na účinnost decouplingu. Experimentální ověření ukázalo, že nejlepší výsledky poskytuje metoda WALTZ-16.

Pro testování byl použit vzorek 90% kyseliny mravenčí s obsahem 10% deuterované vody pro lock. Interakční konstanta $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ v kyselině mravenčí je 221 Hz.

Z. S t a r č u k , K. B a r t u š e k , V. S k l e n á ř ,
Ústav prístrojové techniky ČSAV, Brno : Využití mnohakmitočtového buzení pro měření širokých NMR spektrálních čar

Měření velmi širokých NMR spektrálních čar (řádově desítky až stovky kHz) technikou jednopulsního buzení je spojeno s řadou problémů, vyplývajících zejména z nutnosti používat velkých špičkových budících výkonů (5 kW). V předloženém sdělení je popsán způsob měření širokých spektrálních čar, založený na aplikaci dlouhých vf pulsů (řádově jednotky až desítky ms), jejichž nosný kmitočet je fázově modulován (0° - 180°) pomocí binárního pseudonáhodného signálu generovaného posunovým registrem. Je popsán vliv amplitudové modulace vf impulsů

na tvar spekter, jsou uvedeny požadavky na vztah mezi délkou základního kroku binární pseudonáhodné sekvence a rychlostí vzorkování. Spektra byla získávána buď Fourierovou transformací signálu poklesu volné indukce (FID) upraveného do tvaru pseudo-echa (u homogenně rozšířených spektrálních čar nebo transformací skutečného spinového echa (u spektrálních čar rozšířených gradientním magnetickým polem). Hlavní výhodou excitace širokých spektrálních čar uvedenou technikou jsou podstatně menší nároky na špičkový výkon budicího signálu (o dva až 4 řády). Je popsána aplikace techniky mnohakmitočtového buzení pro účely NMR tomografie.

Jiří S p ě v á č e k , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha : Studium micelárních roztoků blokových kopolymerů styren-butadien pomocí ^1H NMR spekter

Blokové kopolymery tvoří v selektivních rozpouštědlech polymolekulární micely s kompaktním jádrem obsahujícím nerozpustnou složku kopolymeru, obklopeným solvatovanými bloky rozpustné složky. Na příkladu roztoků blokových kopolymerů styren-butadien jsme studovali, jakým způsobem se tyto heterogenní systémy projeví v ^1H NMR spektrech vysokého rozlišení. Zjistili jsme, že výsledek závisí na pohyblivosti segmentů tvořících jádro micely. U systémů, kde jádro micely je tvořeno butadienovými bloky, které mají značnou segmentální pohyblivost, ^1H NMR spektra prakticky nejsou tvorbou micel ovlivněna. Je-li jádro micely tvořeno styrenovými bloky, jejichž segmentální pohyblivost je řádově menší, jsou při pokojové teplotě pásy protonů styrenových jednotek rozšířeny do té míry, že unikají detekci v ^1H NMR spektrech vysokého rozlišení. Postupné zviditelnění těchto pásů s rostoucí teplotou ukazuje na postupné botnění rozhraní styrenového jádra a narůstání tohoto rozhraní.

I. G o l j e r , R. P a l o v č í k , T. L i p t a j , M. M i g l i e r i n i , Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava : Vyhodnotenie nehomogenity B_1 a B_2 v impulznej NMR spektroskopii

Nové impulzní techniky jednorozměrné a dvojrozměrné NMR spektroskopie intenzivně využívají rozličné impulzní sekvence umožňující zvýšení rozlišení a citlivosti NMR metody. Důležitou úlohu při sekvencích impulzů má homogenita B_1 a B_2 radiofrekvenčních polí. Nedostatečná homogenita polí B_1 pozorovacej a B_2 dekaplovacej cievky je příčinou artefaktů v NMR spektrách, které je potřebné odstranit. Na zistovanie nehomogenity radiofrekvenčních polí je možné s výhodou využít metodu dvojdimenzionálnéj NMR spektroskopie, kde parametrom t_1 je délka trvání impulzu v pozorovacom, resp. dekaplovacom kanáli.

Nehomogenita RF polí je charakterizovaná pološírkou číary v dimenzii F_1 , kde pološírka číary je ovlivněna předovšetkým nehomogenitou polí impulzů.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

26. pracovní schůze se konala dne 6. června 1983 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze. Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová, CSc.

Byly předneseny přednášky :

Jitka K u b á t o v á , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Laserová spektroskopie a její aplikace na dielektrické látky Experimentální techniky

Spektroskopie je jednou z metod studia příměsových iontů a defektů v dielektrických látkách, jehož cílem je zodpovědět zhruba řečeno dvě otázky :

1) Jaký je relaxační mechanismus jednotlivých optických center způsobený jejich interakcí s mřížkou ?

2) Jak se šíří optická excitace uvnitř látky vlivem vzájemné interakce jednotlivých center ?

Využití laserů rozšířilo možnosti spektroskopie o experimentální techniky založené na vlastnostech laserů, které je odlišují od klasických světelných zdrojů, tj. na jejich vysoké intenzitě a směrovosti světla, jeho monochromatickosti a koherenci.

V přednášce byly diskutovány některé experimentální metody laserové spektroskopie, které se hodí pro studium dielektrických látek. Byly to

a) z metod založených na vysoké intenzitě a monochromatickosti technika zúžení fluorescenčních čar (FLN), vypalování děr (hole burning) a polarizační spektroskopie

b) z metod založených na koherenci techniky fotonového echa, optické nutace, technika FID (free induction decay), degenerované čtyřvlnové směšování a koherentní Ramanův rozptyl.

Karla P e c h á č o v á , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Laserová spektroskopie a její aplikace na dielektrické látky Laditelné lasery

Laditelné lasery nacházejí v laserové spektroskopii nejširší využití. V přednášce byl podán přehled různých typů laditelných laserů rozdělených podle způsobu ladění do tří skupin :

1) Laserové aktivní prostředí s širokým pásem fluorescence (molekulová spektra). Laser je laděn přes fluorescenční spektrum selektivním elementem v laserové dutině. Nejčastěji používané lasery této skupiny jsou kontinuální (CW) i pulsní barvivové lasery, z nichž komerčně vyráběné lasery pomocí různých organických barviv pokrývají oblast vlnových délek asi 320 - 1000 nm. Další skupinou laserů, které nacházejí uplatnění v laserové spektroskopii, jsou CW lasery na F-centrech alkalických halogenidů, které mají široké pásy fluorescence v blízké IČ oblasti (0,8 - 3,3 μm). Ve srovnání s CW barvivovými lasery mají poněkud menší výstupní výkon (10 - 250 mW oproti 100 - 1000 mW u barvivových laserů), ale mají podstatně lepší modové vlastnosti (2 - 3 módy ve volně běžícím režimu oproti

100 - 1000 modů u barvivových laserů) a velmi úzkou šířku čáry laserového záření (100 kHz oproti 10 MHz u barvivového laseru). Dalšími lasery této první skupiny jsou lasery polovodičové a lasery plynové vysokotlaké molekulové, excimerové a dimerové.

2) Laserové aktivní prostředí s úzkou čarou zesílení, kde je změna vlnové délky dosahována posunem laserového přechodu (např. pomocí Zeemanova efektu - tzv. spin flip Raman laser).

3) Laserové systémy využívající nelineární optické jevy. K přeladění laserového systému dochází buď přímo nelineárním efektem (parametrické generátory světla) nebo je konvertována energie už existujícího laditelného laserového zdroje do jiné frekvenční oblasti (generace druhé harmonické, stimulovaný Ramanův rozptyl, generace součtových a rozdílových frekvencí, dvoufotonové směšování).

Vývoj laserové techniky v současné době pokročil natolik, že lze překrýt prakticky celou frekvenční oblast od vakuové UV do vzdálené IČ v pulsním a od UV do střední IČ v CW režimu. Bližší údaje o laditelných laserech pro blízkou IČ oblast byly již předmětem přednášky Dr. J. Mareše na 17. pracovní schůzi skupiny.

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

Odborná skupina elektronové a iontové spektroskopie

Ve dnech 10. - 13.5.1983 se v Luhačovicích uskutečnil seminář "Zkoumání povrchů a tenkých vrstev pomocí spektroskopických metod", jehož se zúčastnilo 26 členů skupiny. Seminář připravila a řídila Doc. Dr. Ludmila Eckertová, ČSc.

Seminář byl zaměřen především na iontové metody, elektronovou spektroskopii, fotoelektronovou spektroskopii a elektronovou mikrosundu. V programu byly předneseny přednášky :

J. S i k o r a , M. S e t v á k , J. K r á l , Z. H ů -
l e k , V. P o t o č e k , ČVUT FJFI, Praha : Experimentální zařízení - PIXE.

J. B l a ž e k , L. M o ŝ n ý , V. Z i k e š , Tesla-
Vakuová technika, Praha : Hmotnostní spektrometr sekundárních iontů

P. H e d b á v n ý , Tesla- Vakuová technika, Praha :
Energetické filtry pro rozprášené sekundární ionty

M. L á z n i č k a , Fyzikální ústav ČSAV, Praha :
Spektroskopie charakteristických ztrát energie elektronů a její užití pro studium povrchů látek $A_{III}B_V$

L. E c k e r t o v á , J. P a v l u c h , MFF UK, Praha :
Modifikovaná metoda AEAPS

J. P a v l u c h , L. E c k e r t o v á , MFF UK Praha :
Studium spekter prahových potenciálů některých přechodových kovů pomocí modifikované metody AEAPS

K. K o k e š o v á , L. E c k e r t o v á , MFF UK,
Praha : Augerova spektroskopie tenkých vrstev titanu

J. Z e m e k , J. K o c , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Problematika hloubkových profilů ve fotoelektronové Augerově elektronové spektroskopii

Z. B a s t l , Středisko ESCA Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J.H. ČSAV, Praha : Kvantitativní analýza povrchů pevných látek a tenkých vrstev metodou ESCA

L. K a v a n , J. W e b e r , P. J a n d a , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J.H.ČSAV, Praha : XPS - studium povrchové modifikace elektrod ze skelného uhlíku

K. J u r e k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha, V. H u l í n s k ý , VŠCHT, Praha : Princip a možnosti rtg mikroanalýzy

V. S t a r ý , V. M a l á t , MFF UK, Praha : Určení detekčního limitu EDS v TEM Tesla BS 613

V. M a l á t , V. S t a r ý , MFF UK, Praha : Zpracování spekter získaných aplikací rentgenové mikrosondy na tenké vrstvy

M. P a v l í č e k , VZUP Ústav jaderných paliv, Praha : Modelování kvantitativní elektronové mikroanalýzy metodou Monte Carlo

F. L u k e š , Přírodovědecká fakulta UJEP, Brno : Elipsometrie při studiu povrchů u tenkých vrstev

O. S c h n e e w e i s s , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Využití Mössbauerovy spektroskopie ke studiu povrchů kovových materiálů

Pro účastníky semináře byla vydána abstrakta přednášek.

Odborná skupina hmotnostní spektrometrie

14.pracovní schůze odborné skupiny se konala dne 18.května 1983 ve Výzkumném ústavu pro farmaci a biochemii v Praze. Jako zvaní hosté Čs.spektroskopické společnosti byli přítomni Dr.Gunther Dube z Zentralinstitut für physikalische Chemie der AdW der DDR, Berlin a Dr.Gunther Haase z Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlungsforschung der AdW der DDR, Leipzig. Schůzku připravil a řídil Dr.Miroslav Ryska, CSC.

Účastníci byli seznámeni se stavem organizace 7.čs.spektroskopické konference v r. 1984 v Č.Budějovicích a vyzvání k aktivní účasti na této celostátní akci.

V rámci vědeckého programu byly předneseny přednášky :

Günther D u b e , Berlin, DDR : "Fast atom bombardment" nová ionizační technika, její možnosti a vlastní zkušenosti

Günther H a a s e , Leipzig, DDR : Isotopická analýza pevných látek a její použití pro stanovování věku žulových hornin

F. T u r e č e k , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie JH ČSAV, Praha : Studijní pobyt u prof.McLaffertyho na Cornellově Univerzitě v USA

Odborná skupina rentgenové spektrometrie

Ve dnech 30.5. - 3.6.1983 se konal ve Zvíkovském Podhradí postgraduální kurz v oboru rentgenové spektrální analýzy, který navázal na tradici čtyř úspěšně pořádaných kurzů pro pokročilé v tomto oboru. Svou náplní byl určen především vedoucím a výzkumným pracovníkům rtg laboratoří průmyslových závodů a výzkumných pracovišť. Kurz připravila Dr.Jaroslava Waňková, CSC.

Byly předneseny přednášky :

J. D r a h o k o u p i l , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Fyzikální základy rtg. spektrální analýzy

Tento cyklus přednášek byl věnován otázkám charakteristického a spojitého rtg. emisního spektra, interakci rtg.zářením s hmotou a dispersi rtg.zářením.

J. W a ň k o v á , Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Matriční efekty a způsoby jejich korekce

Byl podán podrobný rozbor podstaty matričních efektů a způsobů jejich korekce s výjimkou matematického způsobu, kterému byla věnována samostatná přednáška doplněná seminářem

P. R o u b í č e k , ČLUZ Nové Strašecí : Matematické korekce matričních efektů

Byl podán celkový přehled a rozbor v současné době používaných matematických korekčních modelů. Největší pozornost byla věnována metodě fundamentálních parametrů a metodě Monte Carlo. Na přednášku navázal seminář o zkušenostech s použitím jednotlivých korekčních algoritmů na různých pracovištích v ČSSR. V semináři přednášeli : Z.Ersepke, VÚNHKG, Ostrava; J.Waňková, VÚAnCh, Ústí n.L.; V.Šrámek, Geoindustria, Černošice; A.Povolný, Geologický průzkum, Brno; V.Macháček, Ústřední ústav geologický, Praha.

Z. E r s e p k e , Výzkumný ústav NHKG, Ostrava : Nové směry v přípravě vzorku k analýze

Přednáška byla věnována metodice tenké vrstvy a tavícím metodám.

T. Č e c h á k , FJFI ČVUT, Praha : Radionuklidová rtg. spektrální analýza

Přednáška byla věnována fyzikálním principům této metody, zdrojům záření a způsobům detekce. Dále byla ukázána oblast použití metody, její přesnost, citlivost a aparaturní zajištění v ČSSR, zemích RVHP a KS.

Postgraduálního kurzu se zúčastnilo 54 účastníků, kteří v krásném prostředí Zvíkova navázali v čilých a rušných diskusích řadu plodných odborných kontaktů mezi pracovišti.

Odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod

Konference o instrumentální aktivační analýze - IAA 83 se konala ve dnech 30.5. - 3.6.1983 v Klučenicích. Na konferenci byla zastoupena většina čs. pracovišť zabývajících se radioanalytickými metodami. V zahajovací části konference vystoupil ředitel Ústavu nukleární biologie a radiochemie ČSAV Ing. Josef Beneš, DrSc.

Bylo předneseno 42 referátů, jejichž obsah poskytuje přehled o stavu a směrech rozvoje jednotlivých radioanalytických metod v oblasti výzkumu a výroby. Souhrny přednášek byly vydány za podpory Čs.komise pro atomovou energii a je možno je objednat v sekretariátě Společnosti.

Byly předneseny následující přednášky :

Vladimír H n a t o w i c z , Ladislav J a h o d a , Jiří K v í t e k , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Možnosti použití Van de Graafova urychlovače ÚJF ČSAV pro analýzu látek

Miloslav V o b e c k ý , Jaromír V a l á š e k , Ústav nukleární biologie a radiochemie ČSAV, Praha : Polykomponentní prvkový standard pro rutinní INAA

Ivan O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Přesnost a správnost analýzy aerosolů metodou INAA

Severín P o š t a , Bohumil O š m e r a , Pavel P i t t e r m a n n , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Problémy a metodika aktivace vzorků při NAA v jaderném reaktoru VVR-S

Jaroslav F r á n a , Antonín M a š t a l k a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež, Nataša V e n c l o v á , Archeologický ústav ČSAV, Praha : Použití INAA při klasifikaci skel z archeologických nálezů

Jan K u č e r a , Ladislav S o u k a l , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Testy homogenity referenčních vzorků elektrárenských popílků metodou INAA s krátkodobým ozařováním

Miloslav V o b e c k ý , Ústav nukleární biologie a radiochemie ČSAV, Praha : Poznámka k nedestruktivní neutronové aktivační analýze arzenidu galia

Antonín M a š t a l k a , Jaroslav F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež, Antonín B u r g e r , Jiří B e r a n , Tesla-Výzkumný ústav pro sdělovací techniku A.S.Povova, Praha : Stanovení chromu v galiumarzenu

Marcela Š i m k o v á , Jaroslava L e š t i n o v á , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Instrumentální aktivační analýza vzorků kalů

Václav J i r á n e k , Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha : Využití INAA ke sledování znečištění životního prostředí souvisejícího s automobilovým provozem

Stanislav P o s p í š i l , Zdeněk J a n o u t , Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha, Miloslav V o b e c k ý , Ústav nukleární biologie a radiochemie ČSAV, Praha, Jan D á n a , Geindustria n.p., Tuchlovice : Využití radiačního zachytu neutronů ke stanovení síry v uhlí

Miloslav V o b e c k ý , Jaromír V a l á š e k , Ústav nukleární biologie a radiochemie ČSAV, Praha, Josef G e r n d t , Zdeněk J a n o u t , Stanislav P o s p í š i l , Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha : Stanovení technologicky významných prvků v niklových rudách pomocí radiačního zachytu neutronů

Jan K u č e r a , Marcela Š i m k o v á , Jiří F a l t e j s e k , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Současné stanovení Cd, Cu, Mo, Zn v biologických vzorcích neutronovou aktivační analýzou s radiochemickou separací (RNAA)

Václav J i r á n e k , Výzkumný ústav potravinářského průmyslu, Praha : Využití INAA při sledování ztrát stopových prvků během spalování biologických materiálů

Miloš V a n í č e k , Jiří M a y e r , Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobrá : Studium chování syntetických karbidů při chloraci pomocí aktivních indikátorů

Jaroslav D r o b n í k , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha, Jan K u č e r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež, Viktor B r a b e c , Oldřich V r á n a , Vladimír K l e i n w a c h t e r , Biofyzikální ústav, Brno : Srovnání stanovení platiny v biologických vzorcích metodou RNAA s jinými analytickými metodami

Jiří M a y e r , Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobrá : Neutronová aktivační analýza odporových drátů

Pavel D r y á k , Ladislav K o k t a , Petr K o v á ř ,
Pavla N o v o t n á , Libuše H r d l i č k o v á , Ústav pro
výzkum, výrobu a využití radioisotopů, Praha : Porovnání vlast-
ností spektrometrických zesilovačů

Pavel K o t a s , Tomáš B o u d a , Ústřední laboratoře
ČSÚP, Stráž pod Ralskem : Gamaspektrometrický systém Canberra-
Jupiter 80 s počítačem PDP 11/34A v Ústředních laboratořích
ČSÚP - detekční a měřicí část

Tomáš B o u d a , Pavel K o t a s , Ústřední laboratoře
ČSÚP, Stráž pod Ralskem : Gamaspektrometrický systém Canberra-
Jupiter 80 s počítačem PDP 11/34A v Ústředních laboratořích
ČSÚP - počítačová část

Jiří M a y e r , Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobruška :
Využití systému TN-4500 v spektrometrii záření gama

Jiří B a r t o š e k , Antonín F o u s , Jan M a š e k ,
Geofyzika n.p., Brno : Terénní 256-kanálový spektrometr GS-256

Vladimír K a p i š o v s k ý , Ondřej J a n č í k ,
Jozef B e ň a , Mária K r c h n á k o v á , Výzkumný ústav
jadrových elektrárn, Jaslovské Bohunice : Skúsenosti s mnoha-
kanálovým amplitúdovým analyzátorom v systéme CAMAC

Ján S z a r k a , Katedra jadrovej fyziky MFF UK, Bra-
tislava : Možnosti využitia minipočítača TPA-70 a systému
CAMAC v spektrometrii gama

Pavel P o d r a c k ý , Jaroslav K l e p š , Ústav geo-
logie a geotechniky ČSAV, Praha : On-line propojení mnohakaná-
lového analyzátoru NTA 1024 s minipočítačem JPR 12-R

Čestmír Š i m á n ě , Miroslav V o g n a r , Vladimír
K l i s k ý , Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT,
Praha : Dva roky provozu mikrotronu FJFI

Zbyněk H r d l i č k a , Ústav jaderného výzkumu, Řež :
Neutronografický analyzátor - pokus o spojení zobrazovací a
instrumentální analýzy

Milan K e r n , Peter S a l z e r , Matouš M e l i c h ,
Martin D o b i a š , Ústav radioekologie a využitia jadrovej
techniky, Košice : Stanovenie obsahu dusíka, fosforu, draslí-
ka a chlóru v umelých hnojivách metódou NAA 14 MeV neutronmi

Matouš M e l i c h , Milan K e r n , Peter S a l z e r ,
Martin D o b i a š , Ústav radioekologie a využitia jadrovej
techniky, Košice : Stanovenia obsahu dusíka a fosforu v biolo-
gických materiáloch metódou NAA 14 MeV neutronmi

Václav M o u č k a , Geoindustria n.p., Černošice :
Použití automatického aktivčního analyzátoru MTA 1527-2000
ke stanovení SiO₂ a Al₂O₃ ve vzorcích kaolinů a jílu

Peter S a l z e r , Matouš M e l i c h , Milan K e r n ,
Martin D o b i a š , Ústav radioekologie a využitia jadrovej
techniky, Košice : Aktivačná analýza pod 14 MeV neutronmi

Vladimír K l i m e n t , Roman Š a n d r i k , Fyzi-
kálny ústav CEV SAV, Bratislava : Využitie spätného rozpty-
lu excitačného žiarenia na elimináciu matricového efektu
v RFA

Jan J o h n , Věra S p ě v á č k o v á , Ferdinand
Š e b e s t a , Josef S e d l á č e k , Fakulta jaderná a
fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha : Stanovení uranu v rozto-
cích a sorbentech měřením absorpce měkkého záření gama

Roman Š a n d r i k , Vladimír K l i m e n t , Fyzi-
kálny ústav CEV SAV, Bratislava : Röntgenfluorescenčná ana-
lýza kovových skiel

Petr K o v á ř , Pavel D r y á k , Ladislav K o k t a ,
Pavla N o v o t n á , Libuše H r d l i č k o v á , Ústav
pro výzkum, výrobu a využití radioisotopů, Praha : Systém
pro spektrometrické stanovení aktivity a analýzu vzorků
o středních a nízkých aktivitách

Jaroslav S t a n í č e k , Katedra jadrovej fyziky
MFF UK, Bratislava : Využitie nízkopozadovej gamaspektromet-
rie na kontrolu čistoty žiaričov

Věra D ě d k o v á , Eleonora F o r m á n k o v á ,
Ústav nukleární biologie a radiochemie ČSAV, Praha : Příspě-
vek k problematice chromatografie radioaktivních látek na
tenkých vrstvách

Jana B u r c l o v á , Výzkumný ústav jadrových elek-
trárn, Jaslovské Bohunice : Sledování uvolňování uranu z pa-
liva do chladiva primárního okruhu jaderné elektrárny typu
VVER-440

Gizela B e š e o v á , Martin C h u d ý , Nevenka
P i š ú t o v á , Pavol P o v i n e c , Katedra jadrovej
fyziky MFF UK, Bratislava : Koncentrácia gama žiaričov v at-
mosfére

Josef S e d l á č e k , Ferdinand Š e b e s t a , Jan
J o h n , Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha :
Zkušenosti z gamaspektrometrického měření vzorků vod a sedi-
mentů pro účely předprovozního monitorování radioaktivity

Ladislav K o k t a , Pavel D r y á k , Ústav pro výzkum,
výrobu a využití radioizotopů, Praha : Mezinárodní spolupráce
ÚVVVR v oblasti metrologie radionuklidů

Bohumil Ž i t ň a n s k ý , Československý metrologický
ústav, Bratislava : Stanovenie kyslíka NAA pre vývoj referenč-
ných materiálův

Zdeněk Ř a n d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora:
Expresní stanovení Au v geologických vzorcích o velké navážce
metodou mikrotronové IGAA

KOMISE

Komise pro spektroskopické metody monitorování životního
prostředí

Ve dnech 16. - 19.5.1983 se v Klučenicích uskutečnil
seminář Spolehlivost výsledků chemických analýz vzorků ze ži-
votního prostředí, jehož se zúčastnilo 48 pracovníků.
Seminář připravili : Dr.Bedřich Moldan, CSc, Dr.Josef Musil,
Ing.Ivan Obrusník, CSc.

Byly předneseny hlavní referáty :

Josef M u s i l , Ústřední ústav geologický, Praha :
Analytická chemie jako zdroj informací

Irena T e s a ř o v á , Český hydrometeorologický ústav,
Praha : Vzorkování vzdušných aerosolů

Jaroslav Č i h a l í k , Přírodovědecká fakulta UK, Pra-
ha : Příprava a uchovávání standardních a velmi zředěných roz-
toků

Petr P ů s c h e l , Výzkumný ústav pro hnědé uhlí,
Most : Otázky slepých pokusů a ztrát

Mikuláš M a t h e r n y , katedra chemie HF VŠT, Košice :
Optimalizácia stopovej analýzy využitím spätého vlivu na ex-
perimentálnu techniku

Karel E c k s c h l a g e r , Ústav anorganické chemie
ČSAV, Rež : Statistické hodnocení spolehlivosti výsledků se
zřetelem na stopovou analýzu

Marcella Š u c m a n o v á , Vysoká škola veterinární,
Brno : Otázky srovnávacích analýz a kontrola výsledků v ana-
lytickém systému

Ivan O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu, Řež :
Použití referenčních materiálů pro kontrolu správnosti výsledků

K hlavním referátům pak byly zaměřeny diskusní příspěvky :

Milan B e z a č i n s k ý , Ústav pro výzkum a využití paliv, Praha : Odběr vzorků emisí ze spalování uhlí

Svatopluk C i p r a , Výzkumný ústav energetický, Praha :
Odběr vzorků v elektrárenské chemii

Dana F o t t o v á , Ústřední ústav geologický, Praha :
Poznámky k odběru vzorků vod

Jan K u č e r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Odběr a uchovávání vzorků biologických materiálů

Mojmír O b d r ž á l e k , Výzkumný ústav jadrových elektrárn, Jaslovské Bohunice : Studium sorpčních ztrát při stanovení stop olova a radia ve vodách

Vilém K a l a š , Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Praha : Sledování minerálního dusíku v půdách

Roman Ř e ř i c h a , Ústav teoretických základů chemické techniky ČSAV, Praha : Optoakustická spektra tmavých prášků

Josef M u s i l , Ústřední ústav geologický, Praha :
Návody k analýze a standardizace metod

Dana F o t t o v á , Ústřední ústav geologický, Praha :
Spolehlivost výsledků analýzy atmosferických srážek

Natália P l i e š o v s k á , katedra chemie HF VŠT, Košice : Hodnotenie spoľahlivosti stanovenia Hg vo vodách

Zélia H o u d k o v á , Ústav geologie a geotechniky ČSAV, Praha : Stanovení draslíku v horninách

Jan K u č e r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Některé problémy referenčních materiálů MAAE

Mimo to odeznela řada dalších diskusních příspěvků.

Jednání semináře bylo rozděleno na 5 témat. Předkládáme souhrny a doporučení z projednávaných témat, jak byly zachyceny zpravodajů při jednání semináře.

Téma I. - Odběr vzorků jako součást analytického systému

Informace o složkách životního prostředí mají mnohostanný, často ekonomicky velmi významný dopad v řadě oblastí vědy a praxe.

Riziko chybných závěrů a z nich plynoucích negativních

důsledků lze snížit pouze pečlivým budováním analytického systému a jeho začleněním do informačního celku ekologických věd i jednotlivých oblastí praktické kontroly prostředí.

Dlouhodobá měření i kratší série pokusů pro účelový výzkum může vhodně naplánovat pouze tým, v němž kromě problémového specialisty (např. ekologa) pracuje analytický chemik a dále matematik-statistik.

Odběr a úprava vzorků mají zásadní význam pro interpretaci výsledků a jsou součástí analytického systému. Vzorek má být opatřen identifikačními údaji včetně údajů o způsobu odběru a další manipulaci. Všecká data je třeba zbavit anonymity (uvádět jména pracovníků). Nedostatečně zdokumentované nebo zřejmě nevhodné vzorky má analytik odmítnout, neboť jejich zpracování je ztrátou času a analytik by implicitně převzal zodpovědnost za nereprezentativní výsledek. Pokyny pro odběr a manipulaci se vzorky jsou nedílnou součástí pracovního návodu pro analýzu vzorků ze životního prostředí. Správný odběr předpokládá dostatečné vybavení pomůckami, nádobím a nástroji (např. platinové chirurgické nástroje).

Rozšířené pojetí analytického systému musí najít odraz již v osnovách na vysokých školách.

Téma II. - Kontaminace a ztráty při stopové analýze

Stanovení stopových (pod $10^{-4}\%$) i ultrastopových obsahů (pod $10^{-6}\%$) klade maximální nároky na celý analytický systém.

Od okamžiku odběru vzorku je třeba uvažovat možnosti kontaminací z nádob, chemikálií a atmosféry a zároveň ztráty vyluhováním analytu nebo sorpcí na stěny či na sraženiny. Materiální podmínky úspěšné stopové analýzy tedy jsou: vhodné a čisté nádobí a pomůcky, kvalitní chemikálie, čisté laboratorní prostředí.

Podrobná diskuse sorpčních ztrát u velmi zředěných roztoků ukazuje, že jednotlivé stanovované složky se chovají různě v závislosti na pH, materiálu nádoby, ale také podle složení vzorku. Pracovní postupy odběru a uchování kapalných vzorků je třeba optimalizovat stejně pečlivě jako vhodnou analytickou metodu. Kontaminace a ztráty jsou pouze neúplně zachyceny obvyklými slepými pokusy, v nichž chybí osnova vzorku. Slepých pokusů je třeba v každém případě provést několik a vyhodnotit nejpravděpodobnější opravu (geometrický průměr).

Téma III. - Interpretace výsledků a zpětný vliv na analytickou metodiku

Metrologické charakteristiky výsledků a metody mají odpovídat účelu analýz a ve spolupráci se zadavatelem musí být specifikovány. Patří k nim zejména vymazení oblasti obsahů (mez detekce, garanční hranice), požadovaná přesnost a opakovatelnost výsledků a u širších projektů i potřebná robustnost metody. Konfrontace těchto požadavků (event. po doplnění časovými a cenovými relacemi) s vlastnostmi výsledků je základem příslušné zpětné vazby analytického subsystému v rámci informačního celku.

Znalost metrologických charakteristik výsledků umožní vypočítat informační obsažnost. Snížení meze detekce může lé-

pe vyhovět objednavce, ale informační obsažnost výsledků se zvýší nepatrně, kdežto zlepšení přesnosti může přinést podstatný zisk informace. Pokud je známý ekonomický dopad výsledků, lze vyčíslit i informační rentabilitu. Často lze spíše odhadnout ztráty, k nimž by došlo, kdyby údaje analýzy nebyly vůbec k dispozici.

Interpretace výsledků předpokládá jejich správnost a stabilitu metrologických vlastností. Oba aspekty jsou těsně spojeny popisem analytické metody, chápané jako algoritmus postupu, jímž analytik získává výsledek včetně metrologických charakteristik.

Popis metody zahrnuje tyto body : 1. Název metody (co, v čem, jak) pod nímž bude metoda dále citována. 2. Princip (uvádí m.j. event. separační krok a heslovitě řešení interferencí). 3. Oblast použití (typ vzorků, koncentrační interval stanovitelnosti). 4. Aparatura (typ, event. speciální požadavky), chemikálie. 5. Postup odběru a manipulace se vzorkem. 6. Vlastní analytický postup (algoritmus získání signálu), u instrumentálních metod s tabelovanými přístrojovými parametry ("podmínky měření"). 7. Postupy kalibrace a vyhodnocení (m.j. zahrnující definici "jednotlivého výsledku") včetně opravy na slepý pokus. 8. Metrologické charakteristiky výsledků, resp. metody. 9. Zdroje chyb (ze zkušenosti při vývoji a záběhu metody). 10. Možné varianty metody (na něž se nevztahují body 3 - 8).

Podobně jako úvodní fáze výzkumu předpokládá i interpretace výsledků spoluúčast analytika event. matematika, aby vyvozené závěry odpovídaly spolehlivosti a informačnímu obsahu analytických výsledků.

Téma IV. - Spolehlivost výsledků a jejich statistické hodnocení

Také v oblasti kontroly životního prostředí stále vzrůstá množství produkovaných dat a požadovaných výsledků. Z těchto výsledků jsou mnohdy činěny závažné závěry diagnostického charakteru u lidí i zvířat, stanovené hladiny slouží k posouzení toxicity prvků, posouzení stupně kontaminace potravin a krmiv, resp. životního prostředí v širším slova smyslu a mohou mít také ekonomický dopad (např. export potravinářských výrobků). Proto je potřeba zajištění jejich maximální kvality stále naléhavější.

Za kvalitní výsledek lze považovat výsledek dostatečně spolehlivý, přičemž kvantifikace pojmu "dostatečně" by měla vyplnout z diskuse odběratele a analytika. Spolehlivost má dva základní aspekty : přesnost a správnost. Přesnosti analýz je věnována pozornost už delší dobu a obvykle je alespoň nějaké její kritérium uváděno jako součást výsledků. Tento aspekt spolehlivosti je relativně snadno dostupný pro každé pracoviště. Problematika správnosti výsledků je však mnohem složitější, neboť souvisí s možností výskytu systematických chyb. Vyhledávání a odstranění systematických chyb je jeden z hlavních úkolů analytické kontroly kvality výsledků. Způsoby ověřování správnosti výsledků jsou následující :

1. Test návratnosti
2. Různé modifikace jedné metody

3. Použití více nezávislých metod
4. Použití standardních referenčních materiálů
5. Mezilaboratorní kruhové analýzy

Je nutno upozornit na důležitost pravidelné kontroly kvality analytických výsledků na všech pracovištích jako součásti celého cyklu získávání výsledků. WILLSON (1979) uvádí, že 15 - 20% času rutinního pracoviště by mělo být věnováno prověřování kvality výsledků.

Dále je velmi důležité, aby výsledky měly vysokou informační hodnotu, tzn. aby byly doplněny metrologickými charakteristikami. Ukazuje se vhodné doplnit soubor charakteristik metody pojmem robustnost jako souhrnnou charakteristikou "stability" metody. Možná kvantitativní definice je např.

$$\text{robustnost} = \frac{s}{s_{\text{op}} + s_{\text{rep}} - s}$$

kde jednotlivé standardní odchylky jsou s pro přesnost, s_{op} pro opakovatelnost, s_{rep} pro reprodukovatelnost.

Pro výpočet robustnosti lze použít maticového počtu.

Jednou z možností popisu metody je dále informační analýza, kde informační obsažnost $I = H_0 - H$; H_0 je "apriorní" neurčitost (dána povahou vzorku), H je "aposteriorní" neurčitost (charakterizuje analytickou metodu, tj. jak kvalitní výsledky poskytuje). Neurčitost výsledků analýz nelze zcela odstranit, je však účelné snažit se o to, aby informace získané o témže objektu v různých laboratořích byly alespoň přibližně stejně neurčité.

Při zpracování, testování a charakterizaci analytických výsledků se dnes zcela běžně užívá matematicko-statistických metod, často za použití moderní výpočetní techniky. Je však nutno provádět uvážlivý výběr statistických metod pro hodnocení naměřených dat. U stopové analýzy je důležité uvážit, jaké mají rozdělení skutečné stopové obsahy (zpravidla posunutné nesymetrické logaritmicko-normální rozdělení) a nalezené výsledky stopové analýzy (zpravidla normální rozdělení). Sebelepší algoritmus výpočtu a statistická taktika však nenahradí kvalitu dat. Statistické zpracování je pouze pomocným nástrojem, nikoliv metodikou získání kvalitních výsledků.

Téma V. - Referenční materiály

Jednání poukázalo na nezbytnost používání RM pro kontrolu správnosti výsledků (zejména u stopových prvků) a pro hodnocení analytických metod, používaných v kontrole životního prostředí. Spolehlivost certifikovaných obsahů se může lišit u RM různého původu od velmi spolehlivých hodnot (NBS) až ke spolehlivosti podstatně nižší (zejména u biologických RM z MAAE).

Je zapotřebí všestranně podporovat činnost institucí i každou další iniciativu na poli přípravy RM v ČSSR, a to zejména aktivní účastí při srovnávacích analýzách pro účely certifikace obsahů. Pro vyhodnocování kruhových analýz je

třeba propracovat kvalifikované statistické vyhodnocení, i když se nedá očekávat, že navržená procedura bude universálně použitelná (rozdílnost rozsahu zpracovávaných dat). Pokud jde o dovoz RM, je dovozem z KS podle nejnovější úpravy pověřena Služba výzkumu, kdežto dovoz ze zemí RVHP zajišťuje PZO KOVO.

Komise pro referenční materiály

Doporučený postup pro nákup zahraničních referenčních materiálů.

Od 1. ledna 1983 byla v ČSSR dořešena gescce dovozu referenčních materiálů (dále RM). Komise pro RM při Čs. spektroskopické společnosti proto pokládá za účelné při této příležitosti seznámit uživatele RM z řad členů Společnosti se současnou situací a zejména s nejvhodnějším postupem vyřizování návrhu na dovoz RM (NND).

1. Dovoz RM ze socialistických zemí

Tento dovoz zajišťuje PZO KOVO jako partner organizace RVHP Interetalonpriboru v referátu Ing. Kaliny. Přesná adresa: PZO KOVO, Jankovcova 2, 170 88 Praha 7 - Holešovice telefon : 874 29 38

NND se vypracovávají na obvyklých formulářích a zasílají na Čs. metrologický ústav v Bratislavě Ing. M. Dlouhé. Přesná adresa : Čs. metrologický ústav, Geologická 1 825 62 Bratislava, telefon : 22 38 51-5

ČSMÚ je ústav s výlučným právem schvalovat dovoz veškerých RM a to jak na základě dostupnosti alternativních RM tuzemských nebo jiných nebo na základě posouzení technické a metrologické účelnosti jejich nákupu v sortimentu i množství. ČSMÚ při posuzování dovozu RM spolupracuje s Komisí pro čs. analytický normál.

Na NND musí být výrazně uvedeno "INTERETALONPRIBOR". Doporučuje se, aby přímo na NND nebo na průvodním dopisu bylo kromě reference na příslušného pracovníka zásobování i spojení na konkrétního uživatele RM. ČSMÚ se tak usnadní případné vyjasnění technických a metrologických záměrů nebo projednání alternativních návrhů.

Pochopitelně není na závadu, je-li současně uveden analytický účel případně zařízení, k jehož kalibraci nebo ověření se má příslušný RM použít. ČSMÚ bude zásadně zamítat NND nomenklaturně nesprávné, tj. dovoz materiálů, které jsou určeny k technologickým nebo výzkumným účelům a nikoliv k účelům analytickým (může se při tom jednat i o materiál, který lze též k účelům analytickým použít, jako např. čisté kovy).

Při současných dodacích lhůtách je nutno očekávat i dobu realizace nákupu RM delší než jeden rok a tomu přizpůsobit i zajištění deviz případně jejich převod na další rok.

2. Dovoz RM z nesocialistických zemí

Tento dovoz zajišťuje Služba výzkumu - referent s. J. Drozd. Přesná adresa : Služba výzkumu, Koněvova 131, 130 86 Praha 3. Telefon : přímý 74 62 35, přes ústřednu 26 41 40-9, linka 253.

NND jsou jiného typu než pro běžné PZO a proto je třeba si formuláře ze Služby výzkumu předem vyžádat. Schvalování prostřednictvím ČSMÚ je obdobné jako v případě objednávek RM ze socialistických zemí.

Dodací lhůty jsou podstatně kratší, a proto se doporučuje mít zajištěné devizové krytí současně s podáním NND.

Komise pro RM při ČSSS podává tuto informaci o postupu při nákupu RM ze zahraničí jako úvodní. Na základě dotazů a připomínek bude informace upřesněna a opublikována v některém z dalších čísel Bulletinu.

Proto žádáme, aby veškeré připomínky a dotazy k nákupu RM byly posílány na adresu : Ing. Ivan Obrusník, Komise pro RM, Čs. spektroskopická společnost, Kozlovská 1, 160 00 Praha 6.

V následující tabulce uvádíme přehled referenčních materiálů (RM) připravených v rámci široké spolupráce zemí RVHP. U každého RM jsou atestovány hlavní i stopové složky. Analytického hodnocení se často zúčastňují i západní laboratoře.

Čs. RM dodává (RM křemeliny počínaje koncem roku 1983) SKLO UNION LABORA, závod 0720, Sokolovská 117, 180 84 Praha 8

Bližší informace o geologických RM podá Ústav nerostných surovin, 284 03 Kutná Hora - Sedlec 425 (telefon : Kutná Hora 2576 až 9, linka 66 - prof. Valcha).

ANALYTICKÉ REFERENČNÍ MATERIÁLY
Stálé komise RVHP pro spolupráci v oblasti geologie

Název	Označení	Země výrobce
Granit	GM	NDR
Basalt	BM	NDR
Jílovitá břidlice	TB	NDR
Vápenec	KH	NDR
Magnezit	MK	ČSSR
Anhydrit	AN	NDR
Černá břidlice	TS	NDR
Živcový písek	FK	NDR
Sklářský písek	SpS	ČSSR
Bauxit	BaH	MLR
Kamenná sůl	S 1	PLR
Kamenná sůl	S 2	PLR
Kamenná sůl	S 3	PLR
Zinková ruda	ZnU	PLR
Železná ruda /krivojrožská/	3-D	SSSR
Greisen	GnA	NDR
Měděná ruda	CuPl	PLR
Manganová ruda	44-g	SSSR

Název	Označení	Země výrobce
Chromová ruda	166-v	SSSR
Kaolin	KK	ČSSR
Serpentinit	SW	NDR
Měděnozinková sulfidická ruda	RUS-1	SSSR
Měděnokyzová ruda se zvýšeným obsahem As a Sb	RUS-2	SSSR
Nefelinický syenit	SNS-2	SSSR
Polymetalická sulfidická ruda	SG	MLR
Gabro	GB	BLR
Dolomit	DM	BLR
Slínovec	MV	MLR
Fluorit	CHŽ	MoLR
Fluorit	FM	ČSSR
Vtroušená měděná ruda	MrA	BLR
Vápenec	KH-2	NDR
Žáruvzdorný jíł	OgG	BLR
Sirná ruda	SMa	PLR
Monzonit	MB	BLR
Jílovitá břidlice	TB-2	NDR
Fosforit	CHF	MoLR
Křemelina	KB	ČSSR

Přístrojová komise

Jiskrový generátor HFO-2 nabízí katedra analytické chemie Vysoké školy chemickotechnologické, 532 10 Pardubice, Lenínovo nám. 565. Dotazy adresujte tajemníkovi katedry Ing.V.Říhovi, CSc.

Školská komise

Tíživou situací v získávání zahraničních periodik je možné částečně řešit pomocí mikrofiší. V ČSSR existuje řada jejich výrobců, kteří je zhotovují z větší části pro vlastní potřebu a z menší části pro komerční účely. Centrální evidenci většiny výrobců a největší vlastní výrobu má Ústředí vědeckých, technických a ekonomických informací, úsek vydavatelství a reprografie, Konviktská 5, 113 57 Praha 1, kde je možné mikrofiše objednávat. Mikrofiše jsou typu A6/72 s faktorem zmenšení 21x. Cena jednoho diazoduplikátu, který obsahuje 64 stran původního formátu A4 je 4 Kčs.

V následujícím je předložen seznam některých, ze spektroskopického hlediska, zajímavých periodik, z kterých se v roce 1983 zhotovují mikrofiše. Rostoucí poptávka však není v žádoucí korelaci s technickými možnostmi výroby a proto se pro příští rok očekává omezení v příjmu objednávek nových zájemců. Rychlá reakce na vzniklou situaci je proto žádoucí.

Protože výrobci mikrofiší zpracovávají pro komerční účely výhradně vlastní fondy, zkoumá Školská komise ČSSR možnost výroby mikrofiší z externích fondů. Vlastní-li Váš ústav spektroskopicky atraktivní časopis, který není na níže uvedeném seznamu, nebo knihu a je ochoten ho zapůjčit na omezenou dobu za účelem výroby mikrofiší pro ostatní zájemce, informujte nás. Stejně tak nás informujte o titulech, které sice nemáte, ale máte o ně zájem nebo zhotovuje-li Vaše knihovna středisko mikrofiše, které je ochotné zapůjčit za účelem výroby diazokopii. Korespondenci veďte laskavě na adresu :
Dr.Ivan Novotný, katedra analytické chemie PF UJEP,
611 37 Brno, Kotlářská 2

Periodika dodávaná všem institucím

dodává

1. Acta chemica scandinavica, Sekce A
2. Acta chemica scandinavica, Sekce B
3. American Journal of Physics
4. Analyst
5. Analytica Chimica Acta
6. Analytical Chemistry
7. Applied Optics
8. Applied Spectroscopy
9. Atomic Data and Nuclear Data Tables (US)
10. Atomic Spectroscopy (dříve At.Absorption Newsletter)

A
A
MS
A
SL
C
M
C
M
M

11. Bulletin of the American Physical Society
12. Canadian Journal of Chemistry
13. Combustion and flame (US)
14. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie
15. Hobby
16. Infrared Physics
17. Inorganic Chemistry
18. International Journal of Mass-Spectroscopy and Ion Physics
19. International Laboratory
20. Journal of the American Chemical Society
21. Journal of Molecular Spectroscopy
22. Journal of the Optical Society of America
23. Journal of Organic Chemistry
24. Popular Science (US)
25. Scanning (US)
26. Science
27. Scientific American
28. Spectrochimica Acta, Sec. A
29. Spectrochimica Acta, Sec. B
30. Talanta
31. X-Ray Spectrometry
32. Zeitschrift für Physik sect. A - Atoms and Nuclei
33. Zeitschrift für Physikalische Chemie

A
A
M
M
C
MB
MS
MB
C
M
MS
M
M
C
C
M
M
MS
MS
M
M
MS
MS

Časopisy dodávané na základě individuální dohody

34. Applied Spectroscopy
35. Chemical Physics
36. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie
37. Journal of Physical Chemistry

H
F
F
F

Adresy zpracovatelských organizací :

- A - Základní knihovna ČSAV, Národní tř. 3, 110 00 Praha 1
C - ČKD Praha o.p., ÚTK-publikace VTEI, U Kolbenky 159
190 02 Praha 9
F - Ústředná knihovna SAV, stredisko VI, Vojanského nám. 2
800 00 Bratislava
H - Výzkumný ústav hutnictví železa Dobrá, Informetal,
739 51 Dobrá
M - Ústředí vědeckých technických a ekonomických informací
úsek vydavatelství a reprografie, Konviktská 5
113 57 Praha 1
MB - Centralen institut za naučna i tehničeska informacija,
Sofia, BLR
MS - Vsesojuznyj institut naučnoj i tehničeskoj informacij,
Moskva, SSSR
SL - Slovnaft, oborové reprografické stredisko, Vlčie hrdlo,
824 12 Bratislava

Duplikaci a distribuci od zpracovatelů A, MB a MS zajišťuje UVTEI.

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1
za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan, CSc
Redakce Dr.M.Fara, CSc. Redakční uzávěrka srpen 1983
Pouze pro vnitřní potřebu.