



Československá spektroskopická společnost  
BIBLIOTÉKA FYZIKALNÍHO ÚSTAVU AV ČR, PRAHA

# Bulletin

Čs. spektroskopická spol.  
1985  
KONTROLA  
Příloha 2. 216

47

1985

Bulletin  
Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 47

prosinec 1985

Z obsahu 47.čísla Bulletinu :	str.
Zprávy ze Společnosti	2
Sekce optické atomové spektroskopie :	
"Pokroky a využití optické emisní spektroskopie v praxi" - 16.schůze OS nevodivých materiálů	5
"Nové spektrometrické metody v systému analytické kontroly" - seminář OS automatické spektrometrie v hutnictví a OS laserové mikroanalýzy	11
Sekce molekulové spektroskopie :	
OS spektroskopie pevného stavu	12
27.schůze "Spektroskopická diagnostika GaAs"	12
seminář "Spektroskopie organických vodičů"	12
seminář "Spektrální kalibrace aparatury pro měření luminiscence pevných látek"	13
OS magnetické rezonanční spektroskopie Letní škola NMR	15
OS vibrační spektroskopie Kurz měření vibračních spekter	15
OS elektronové spektroskopie a fotochemie "Laserová pulsní spektroskopie"	15
Sekce speciálních spektroskopických metod :	
OS Mössbauerovy spektroskopie K.Melzer "Mössbauer studies on some ferrites"	18
OS hmotnostní spektrometrie	20
OS rentgenové spektrometrie	20
Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí	21
Informace :	
M.Beran "RM z analytického standardizačního programu AQCS Mezinárodní agentury pro atomovou energii"	38
Nabídka publikací	42

## Zprávy ze Společnosti

Dne 12. prosince 1985 se konalo v Národním technickém muzeu v Praze valné shromáždění Čs. spektroskopické společnosti při ČSAV. V jeho úvodu přednesl Doc. Dr. K. Dittrich (Karl-Marx-Universität, Lipsko) přednášku "Neue Möglichkeiten der Spurenbestimmung von Metallen und Nichtmetallen durch (atom)spektroskopische Verfahren". Program dále pokračoval předáním plakety Jana Marca Marci Dr. Danice Doskočilové, CSc, po němž následovaly zprávy o odborné činnosti a o hospodaření Společnosti. Shromáždění řídil místopředseda Společnosti prof. E. Plško, DrSc.

Valnému shromáždění předcházela týž den 40. schůze hlavního výboru Společnosti, kterou rovněž řídil prof. Plško.

V úvodu schůze byla předána Ing. J. Oswaldovi cena získaná v soutěži mladých spektroskopiků v roce 1984.

Ing. Irška podal zprávu o činnosti předsednictva, které se v uplynulém období sešlo 6 x. Vzhledem k tomu, že někteří členové předsednictva jsou dlouhodobě mimo ČSSR, byli k práci v PHV přizváni Ing. Kolihová a Ing. Volka.

Prof. Plško konstatoval, že na XXIV. CSI v Garmisch-Partenkirchenu byla Čs. spektroskopické společnosti poskytnuta 2 stipendijní místa. Kolokvia se tak mohli zúčastnit vítězové soutěže mladých spektroskopiků Ing. Hlaváč a Ing. Doležal.

Ing. Nepraš upozornil na administrativní potíže s placením členského příspěvku vzhledem k připravované novele nař. vl. ČSSR č. 161/80 Sb. o finančním hospodaření výrobních jednotek a podniků. Předsednictvo se bude tímto problémem zabývat.

Ve zprávě o stavu členské základny a placení příspěvků uvedl Ing. Kosina, že Společnost má 345 kolektivních členů (z toho 20 ústavů ČSAV, kterým podle platných stanov končí v letošním roce členství, protože otázka placení jejich příspěvků stále nebyla vyřešena) a 15 individuálních členů. Celkem je ve Společnosti organizováno 1084 spektroskopiků.

Ing. Karhan předložil hlavnímu výboru návrh na udělení cen v soutěži mladých spektroskopiků za rok 1985. Po podrobné diskuzi k návrhu hlavní výbor schválil udělit:

- I. cenu Dr. Háloví (MFF UK Praha)
- I. cenu Ing. Lyčkoví (VÚOS Pardubice)
- II. cenu Ing. Mlynárikovi (ČsMÚ Bratislava)

a mimořádnou odměnu za práci aplikačního charakteru ve výši 1000 Kčs Ing. Mlynárikovi.

Doporučuje se opět uveřejnit podmínky soutěže v Chemických listech a Čs. časopisu pro fyziku.

Dr. Závětová uvedla, že plán odborné činnosti schválený na zasedání hlavního výboru v červnu se rozšiřuje o Letní školu hmotnostní spektrometrie a seminář "Využití synchrotronového záření ve vědě a praxi".

Ve zprávě o činnosti Dr. Sychra shrnul rozsáhlou činnost Společnosti v roce 1985. Bylo uspořádáno 23 akcí, kterých se zúčastnilo 846 osob a bylo předneseno 219 přednášek.

Doc. Ksandr ve zprávě o zahraniční spolupráci mj. uvedl, že s Doc. Dittrichem bylo dohodnuto konečné znění smlouvy o spolupráci s Chemickou společností NDR.

Dr. Ryska uvedl, že odborná skupina hmotnostní spektrometrie velmi úzce spolupracuje s obdobnou skupinou v NDR.

Bylo usneseno, že pouze člen schválený hlavním výborem Společnosti je oprávněn zastupovat Čs. spektroskopickou společnost v mezinárodních organizacích.

Ing. Šlár ve zprávě o činnosti komisí uvedl, že přístrojová komise vyhodnotila dotazník zasláný začátkem roku reprezentantům kolektivních členů. Dále upozornil, že nevyhovující servis firmy Zeiss není prozatím možno změnit.

Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí uspořádala v Bečově nad Teplou seminář. Komise pro referenční materiály připravuje seminář na příští rok. Názvoslovná komise předala k překladu návrhy názvosloví IUPACu.

Dr. Fara znovu upozornil, že pozdní dodávání abstraktů přednášek a hlášení o akcích zpožďuje vydávání Bulletinu.

Prof. Plško oznámil, že od 1.1.1986 vydává Královská chemická společnost v Anglii nový časopis J. of Anal. Atom. Spectroscopy.

Stručný výtah z návrhu na udělení plakety Jana Marci Marci  
Dr. D. Doskočilové, CSc

Jméno Dr.D.Doskočilové je významně spojeno s rozvojem NMR spektrometrie v ČSSR. Do roku 1962 se zabývala analytickými a strukturálními aplikacemi infračervené spektrometrie. Od roku 1962, kdy byl v ÚMCH ČSAV instalován první  $^1\text{H}$  NMR spektrometr vysokého rozlišení v ČSSR se její vědecká práce zaměřila prakticky výhradně na NMR spektrometrii. Při tom nejenom rozvíjela ve světě již známé postupy aplikace NMR spektrometrie v chemii a fyzice, ale hledala a nalézala nové možnosti NMR spektrometrie. Výsledkem této práce je 85 původních prací, jichž je autorkou nebo spoluautorkou, publikovaných v odborných časopisech a přibližně stejný počet přednášek přednesených na odborných setkáních v ČSSR a zahraničí.

Z těchto prací je nutno vyzvednout serii prací o struktuře vinylpolymerů a jejich modelových látek, jež začaly být publikovány brzy po instalaci NMR spektrometru na ÚMCH (1964). Tyto práce vyřešily konformační struktury dimerových a trimerových modelů řady vinylpolymerů, významně přispěly k nalezení postupů na řešení stereoregulární struktury vinylových polymerů a k určení hlavních konformačních struktur polyvinylchloridu, polystyrenu, polyvinylalkoholu a polymethylmethakrylátu. Dr.D.Doskočilová stála též u základů NMR spektrometrie vysokého rozlišení v pevném stavu. V sedmdesátých letech se

začala zabývat rušením dipol-dipolárních interakcí v  $^1\text{H}$  NMR spektrech pomocí rotace pod magickým úhlem. V serii prací ukázala možnosti NMR spektrometrie za rotace pod magickým úhlem při studiu amorfních polymerů v pevném stavu, zbotnalých gelů síťovaných polymerů, kapalných krystalů, iontoměničů a obecně heterogenních systémů. Pro ilustraci její rozsáhlé činnosti v oboru NMR spektrometrie je možné dále uvést její práce vedoucí k objasnění mechanismu chlorace polyvinylchloridu, struktury vysoko- a nízkomolekulárních amidů, vyšetření konformační struktury polyetylentereftalátu a jeho modelových látek a struktury organokomplexů  $\text{TiCl}_4$ . Všechny její práce jí získaly velkou autoritu v odborných kruzích u nás i v zahraničí a jsou hojně citovány v odborné literatuře.

V letech 1975 až 1983 vedla Dr.D.Doskočilová laboratoř spektrálních metod na ÚMCH ČSAV. V oblasti NMR spektroskopie vchovala řadu pracovníků, kteří byli nejen z ČSSR, ale i z Polska, Bulharska a Vietnamu. Má rozsáhlou spolupráci s ústavem v NDR, Polsku a Bulharsku. Její spolupráce s bulharskými pracovišti byla oceněna v roce 1983 udělením společné ceny ČSAV a BAV.

## SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

OS spektroskopie nevodivých materiálů

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiálů uspořádala v dnech 27. a 28.8.1985 v Bratislavě svoju 16. pracovnú schôdzu "Pokroky a využitie optickej emisnej spektroskopie v praxi", ktorú pripravila a riadila Dr.Jana Kubová a ktorej sa zúčastnilo 35 odborných pracovníkov.

1.deň pracovnej schôdze odznali prednášky Ing.K.Flóriána, CSc o analytickej kalibrácii v emisnej spektrografii, Ing.J.Karela, ktorý predložil atlas spektrálnych čiar pre tretí poriadok pre prístroj PGS-2, ktorý výrobca nedodáva a preto identifikáciu čiar bol každý konzument nútený vykonávať individuálne, čo je práca časovo veľmi náročná. Vypracovaný atlas je súčasne prihlásený ako zlepšovaci návrh. Ing.M.Hříbal vo svojej prednáške hovoril o aktuálnej problematike stanovenia zlata a platinových kovov. K tejto téme odznelo viacero diskusných príspevkov a koreferát - Dr.Medveď, CSc a Ing.E. Martiny, CSc z GÚ SAV - Metodický postup stanovenia Au bez extrakcie s organickými činidlami (ktoré sú najväčšou prekážkou širokého používania hlavne zo zdravotného hľadiska) a so spektrochemickou koncovkou. Dr.Kubová podala informáciu o nových poznatkoch, ku ktorým sa dospelo pri spektrochemickom stanovení prvkov vzácnych zemín v horninách. Dr.J.Toman, CSc hovoril o možnostiach analýzy extraktov v organických rozpúšťadlách metódou ICP.

Diskusia bola zameraná hlavne na problémy stanovenia Au, Pt kovov a vzácnych zemín. Dr.H.Prokopová informovala o záveroch posledného zasadnutia Komisie pre štandardné referenčné materiály.

Po skončení odborného programu Dr.Kubová a Ing.Flórián podali informácie o odborných podujatiach OS spektroskopie nevodivých materiálov v r.1986. Poobede členovia OS navštívili nové laboratórium spektroskopie s ICP, ktoré vlastní Geologický ústav UK (spektrometer Plasmakon S 35, fy Kontron, NSR).

2.deň pracovnej schôdze mali členovia OS možnosť vypočuť si prednášky významných odborníkov v oblasti atómovej spektro-

skopie. Okrem účastníkov uvedených v programe, boli dodatočne zaradené i prednášky Prof. Beljajeva zo ZSSR o analýze mesačných vzoriek s množstvom zaujímavých diapozitívov z kozmického priestoru, Dr. Zorova zo ZSSR o využití laserovej analýzy pre stanovenie prvkov.

Účasť zahraničných odborníkov prispela k mimoriadne vysokej úrovni podujatia, akým je pracovná schôdza OS, čo bolo prijaté s veľkým uznaním zo strany zúčastnených.

Karol Flórián, Katedra chémie HF VŠT Košice :  
Analytická kalibrácia v spektrografii

V súčasnej dobe je všeobecne akceptované považovať analytickochemické systémy za systémy produkujúce informácie. V prípade nepriamych prístrojových analytických metód (a to je prípad emisnej spektrografie) sa takýto analyticko-chemický systém skladá z dvoch subsystémov. Analytický skúmací (pozorovací) podsystém zahŕňa procedúry prípravy a spracovania vzorky, tvorby a spracovania signálu, výstupom z tohto podsystému je analytická informácia. Druhý podsystém - analytický porovnávaci podsystém priraduje k získanej analytickej informácii chemickú informáciu na základe analytickej úvahy - rozhodovania. Tento druhý podsystém má v princípe dvojitú funkciu. V rámci prvej funkcie (učenie, spoznanie, kalibrácia) sa k známej chemickej informácii priraduje zodpovedajúca analytická informácia a na základe takto získanej skúsenosti sa potom pre konkrétnu analytickú informáciu získava úvahou, rozhodovaním chemickej informácia - cieľ každého analytického postupu. Z uvedenej interpretácie vyplýva dôležitý poznatok, že kvalita získanej chemickej informácie je daná kvalitou spoznávacieho procesu - analytickej kalibrácie.

Proces analytickej kalibrácie je zameraný na určenie súvislosti medzi analytickou koncentráciou a meranou veličinou, ktorej teoretickým vyjadrením je analytická funkcia. Analytická funkcia sa priamo určiť nedá, pretože definuje vzťah nezávisle premennej "c" od závisle premennej - meranej veličiny. Preto v analytickej praxi sa určuje len kalibračná funkcia za pomoci použitia metód lineárnej regresie.

V prípade spektrografickej analýzy sa kalibračná funkcia definovaná vzťahom

$$\Delta Y = A + B \cdot \log c$$

získava z matice údajov  $\langle \Delta Y_{i,j} - \log c_i \rangle$  najčastejšie metódou najmenších štvorcov.

Pri takomto postupe je však potrebné splnenie niektorých základných predpokladov, inak je možné použiť len tzv. "váženú" metódu najmenších štvorcov, poprípade niektoré neparametrické testy, resp. postupy.

Jedná sa o nasledovné požiadavky :

1. Východzia matica údajov musí byť prostá odľahlých údajov - splnenie tejto podmienky sa pre jednotlivé súbory údajov dá overiť niektorým z vhodných štatistických testov (Grubbov, Dean-Dixonov, Nalimovov test)

2. Musí byť splnená podmienka "normality" pre jednotlivé súbory údajov; táto sa dá overiť štatistickým testom podľa Davida
3. Musí byť splnená podmienka "homoskedasticity", tj. homogenity rozptylov v rámci jednotlivých skupín opakovaných meraní; táto sa dá overiť použitím štatistického testu podľa Cochran
4. Má byť potvrdená linearita získanej závislosti (nie v geometrickom, ale štatistickom slova zmysle, tj. adekvátnosť použitého lineárneho modelu z hľadiska experimentálnych údajov). Splnenie tejto podmienky sa overuje tzv. testom adekvátnosti (často uvádzanom ako "test linearity") za použitia dvoch rozptylov : rozptylu priemerov okolo preloženej regresnej priamky a rozptylov opakovaných meraní - za pomoci štatistického testu podľa Fishera.

Pokiaľ všetky uvedené podmienky boli splnené, je možné určené kalibračné priamky použiť pre analytické stanovenie - získanie chemickej informácie, vzťahujúcej sa na zloženie analyzovanej vzorky.

Pri hodnotení určených kalibračných priamok je potrebné vychádzať z niekoľkých jednoznačne definovaných kritérií, ako sú napr. :

- a) hranice dôvery definujúce určenú regresnú priamku
- b) očakávateľná hodnota presnosti stanovovanej analytickej koncentrácie
- c) dynamické koncentračné rozpätie, obsiahnuteľné danou kalibračnou priamkou
- d) hranica stanoviteľnosti, definovaná za pomoci hraníc dôvery, odvodených od regresnej priamky a vypočítaných pre najnižšiu kalibrujúcu koncentráciu.

Okrem uvedených charakteristík, ktoré slúžia k hodnoteniu samotného kalibračného procesu pri hodnotení vypracovanej analytickej metódy ako celku je nevyhnutne potrebné definovanie presnosti a správnosti metódy, ako najdôležitejších charakteristík kompletného analytického postupu.

Jaroslav Karel, Tesla VÚST A.S. Popova, Praha : Atlas spektrálnych čiar pro třetí řád (m=3) mříže 10500/560 vr. přístroje PGS-2

Ve spektrální laboratoři Tesla VÚST Praha byl vyhotoven atlas čiar pro třetí řád (m=3) mříže 10500/560 vr. pro přístroj PGS-2.

Atlas slouží pro snadnější orientaci ve spektrech třetího řádu při lineární dispersi 2,3 Å pro vlnové rozsahy

2930 - 3465 Å
3335 - 3850 Å
3730 - 4254 Å
4240 - 4525 Å

K atlasu rovněž náleží tabulka nastavení hodnot přístroje, čísla použitých filtrů, resp. hodnoty pro nastavení předrozkladače. Tento atlas byl přihlášen jako zlepšovacím návrh a zájemci o jeho převzetí se mohou informovat na adrese :

TESLA VÚST A.S. Popova  
 ODS FMEP  
 Ing. Alois Novák věc : "2N 101/84"  
 Novodvorská 994  
 142 21 Praha 4

Zájemci o zlepšovacím návrh obdrží 4 sady tabulek a tabulku s hodnotami nastavení přístroje a asi 60 % z ceny úspor vzniklých použitím tohoto ZN v jejich podniku.

Miloň Hříbal, Ústav pro výzkum rud, Praha : Zkušenosti s kombinací chemické předkoncentrace a následného spektrografického stanovení drahých kovů

Přesnost a správnost výsledků analytických postupů, které využívají kombinace chemické předkoncentrace a spektrochemické koncovky, jsou dány spolehlivostí celého řetězce operací od vzorkování analyzovaného materiálu až k vyhodnocení údajů spektrochemické analýzy. Společným rysem dvou podrobněji diskutovaných metodik pro stanovení zlata a platinových kovů v rudách a produktech úpravy je malá závislost jejich analytických parametrů na volbě instrumentální koncovky, která je usnadněna odseparováním rušivých složek původního vzorku a možností výběru vhodného kolektoru. Při extrakčním nabožení zlata má rozhodující vliv na kvalitu výsledků především převod organického extraktu na grafitový nosič použitelný pro následnou analýzu, zatímco při stanovení platinoidů hraje významnou roli heterogenita analyzovaného materiálu spojená s jeho obtížným rozkladem. Nabohacení platinových kovů je dosaženo jejich koprecipitací, což umožňuje získat analytický koncentrát vhodný pro spektrochemické stanovení s menším nebezpečím ztrát nebo kontaminací.

Jana Kubová, E. Polakovičová, Eduard Plško, Geologický ústav UK, Bratislava : Spektrochemické stanovení prvků vzácných zemín

Prednesený príspevok bol doplnením vypracovaného metodického postupu spektrochemického stanovenia prvkov vzácných zemín z roku 1979, predovšetkým o údaje týkajúce sa overenia správnosti získaných výsledkov a nových poznatkov o rozkladoch a prekoncentracie jednotlivých typov minerálov. Boli predložené jednoduchšie a rýchlejšie postupy získavania fluoridov vzácných zemín (resp. ich kysličníkov).

Spektrá sa snímali pri pôvodne vypracovaných experimentálnych podmienkach, v ochrannej atmosfére CO<sub>2</sub> v Schöntagovej kremennej kvete. Vybrané spektrálne čiary pre stanovovaných 14 prvkov vzácných zemín, preštudované na výskyt koincidencií sa nachádzajú v rozmedzí od 313 do 433 nm, to znamená, že sú umiestnené na jednej spektrálnej doske.

Přesnost získaných výsledkov, charakterizovaná relativnou štandardnou odchýlkou je v rozmedzí od 5,7 % (pre La) do 18 % (pre Yb).

Správnosť výsledkov sa overovala a kontrolovala na štandardnom referenčnom materiáli RARE EARTH, SPEX MIX, fy Metuchen, USA. Analýza štandardného ref.materiálu bola vykonaná aj metódou rtg.fluorescenčnej analýzy na Farmaceutickej fakulte UK.

Vypracovanou metodikou bolo analyzovaných cca 150 vzoriek rôznych minerálov (karbonáty, scheelity, amfiboly, apatity, titanity, epidoty, turmalíny, granáty) zo zahraničných i domácich lokalít.

Jiří Toman, Geologický průzkum Ostrava, n.p., Brno : Možnosti analýzy extraktů v organických rozpouštědlech metodou ICP-OES

V úvodu byly shrnuty dosavadní poznatky o analýze roztoků v organických rozpouštědlech pomocí ICP-OES a specifické vlastnosti tohoto zdroje byly porovnány s vlastnostmi jiných roztokových metod AS (FAAS, ICP-AFS).

Byly ukázány příčiny potíží a rozporných údajů o výsledcích při analýzách organických, zvl. těkavých roztoků pomocí ICP-OES a byly diskutovány rozhodující vlastnosti rozpouštědel, které ovlivňují změny v generaci a zavádění organických aerosolů do ICP proti vodným roztokům, zejména korelace mezi absorbovaným výkonem, resp. nestabilitou výboje a těkavostí rozpouštědla vyjádřenou odpařovacím faktorem.

Rozhodujícím prvkem ICP instrumentace pro úspěšnou analýzu organických aerosolů je optimalizovaná konstrukce plazmové hlavice, která se vyznačuje vysokým konfiguračním faktorem, symetrií a která umožňuje snížit zátěž plazmatu snížením objemového průtoku nosného plynu, resp. aerosolu (např. zúžením průměru injektoru) při zachování dobře definovaného analytického kanálu ve výboji s minimální penetrací par rozpouštědla do periferních částí výboje.

Byly uvedeny některé empirické postupy ke zlepšení poměrů signálů k pozadí v "organickém" ICP nízkého výkonu, které vycházejí ze značně zjednodušených teoretických předpokladů. Umožňují však odhadnout trendy chování jednotlivých rozpouštědel a vliv úprav instrumentálních částí a pracovních podmínek, i když exaktnější popis interakcí aerosolů organických rozpouštědel a jejich par s plazmatem dosud chybí. Příklad vývoje metody stanovení prvků vzácných zemín extrahovaných z roztoků HNO<sub>3</sub> do roztoků HDEHP v toluenu ukazuje praktický efekt použití tohoto přístupu. Byl ukázán vliv změny uspořádání nastavitelné plazmové hlavice původního Boumansova typu, zvl. změny průměru injektoru a přídávku O<sub>2</sub> do nosného nebo plazmového argonu na intenzity vybraných čar Y a Nd s rozdílnými energetickými úrovněmi excitovaných hladin (Y II 371.03 nm s 10.03 eV a Nd II 430.36 nm s 8.33 eV) a intenzitu pozadí vytvářeného různými molekulárními přechody.

Předběžné výsledky ukazují jak na axiálních profilech intenzit čar v plazmatu, tak na intenzitě pozadí v rozsahu 350 - 520 nm výrazný vliv přídávku O<sub>2</sub> zejména do plazmového

argonu. Takto je možno i v oblasti jinak intenzívnych molekulových spekter CN a C<sub>2</sub> dosáhnout poměrů signálu k pozadí téměř srovnatelných s "vodným" ICAP a to jak vlivem potlačení intenzity pozadí, tak zvýšením koncentrace excitovaných hladin iontů s koncentracemi ekvivalentními pozadí :

0.05  $\mu\text{g}$  proti 0.028  $\mu\text{g}$  Y/ml, resp. 0.77  $\mu\text{g}$  proti 0.15  $\mu\text{g}$  Nd/ml u "organického" proti "vodnému" ICP. Přitom je generován stabilní výboj v širším rozsahu pracovních podmínek než je tomu při použití komerční kompaktní hlavice Philips typ 27070 s injektorem průměru 1.8 mm. I s touto hlavicí lze, avšak prakticky za okrajových podmínek (max.výkonu generátoru a průtoku plazmového Ar s min.průtokem nosného Ar bez přídavku O<sub>2</sub>), dosáhnout krátkodobě srovnatelných poměrů S/B. S použitým zmlžovacím a transportním systémem (Meinhardův koncentrický zmlžovač A3 s nuceným přívodem roztoku 0.56 ml/min a s komerční dvojitou válcovou mlžnou komorou (ARL)) se však výboj v této kompaktní plazmové hlavici stává vlivem depozitu uhlíku na injektoru a hraně pomocné trubice nejpozději do 2 hodin provozu nestabilní a zaniká.

I když se jedná pouze o předběžné výsledky a nejsou dosud známa omezení jednotlivých úprav (dynamický rozsah, matrix interference), lze konstatovat, že větší možnosti při analýze vzorků v organických rozpouštědlech, případně dalších obtížných vzorků (plynné hydridy, pevné vzorky, extrémně vysoké koncentrace solí, suspence apod.) budou zřejmě poskytovat systémy se sestavou zmlžovač-transportní trasa-plazmová hlavice optimalizovatelnou pro určitou aplikaci. Podobně lze očekávat přednosti systémů umožňujících použití molekulárních plynů a tak některých chemických reakcí v plazmatu nebo jejich fyzikálních vlastností na excitační mechanismy (H<sub>2</sub>), což je opět zřejmě snadnější u zdrojů s dostatečnou rezervou příkonu do výboje s ohledem na konstrukci plazmové hlavice.

Eduard Plško, Geologický ústav UK, Bratislava :  
Problémy spracovania výsledkov stopovej analýzy

Pri geochemickom štúdiu, pre charakterizovanie určitého typu horniny, resp. minerálu sa zo sledovaného často pomerne veľkého telesa odoberá a analyzuje značný počet vzoriek. Ako základná analyticko-geochemická informácia o obsahoch jednotlivých stopových prvkov sa z jednotlivých analytických výsledkov počíta priemerná hodnota a rozptyl, ktoré majú čo najvernejšie charakterizovať celé študované teleso.

K tomu, aby bolo možné určiť aká priemerná hodnota zodpovedá správne charakterizovaniu obsahu sledovaného stopového prvku, je potrebné v prvom rade poznať typ distribúcie jeho obsahov a na jeho základe určiť matematický model, ktorým ho možno s dostatočnou mierou zhody opísať. Najznámejšie a najrozšírenejšie opísanie náhodnej distribúcie - gaussovo normálne rozloženie - sa často mechanicky aplikuje aj na prípady, kedy jeho použitie nie je vhodné (napr. pre koncentrácie). Často sa zabúda, že normálnym gaussovským rozložením možno opísať distribúciu hodnôt len takých veličín, ktoré sú definované v rozsahu od  $-\infty$  do  $+\infty$  (napr. chyby merania).

S pomerne veľkými odchýlkami od normálneho rozloženia sa stretávame pri výsledkoch stanovenia stopových obsahov s použitím spektrometrickej analýzy. Logaritmicke normálny model opisuje s pomerne dobrou zhodou len rozloženie stopových prvkov o obsahoch nie príliš líšiacich sa od nuly, ktoré sa v logaritmicke vyjadrení posunie do  $-\infty$ . Pre stredné a vysoké koncentrácie prvkov lepšie vyhovuje na opis ich distribúcie normálne gaussovo rozloženie, pričom hlavné zložky sú častokrát rozložené nesúmerne s modusom vyšším než je aritmetický stred. Opis takého rozloženia sa nazýva antilogaritmicke.

V prípade sledovaných nehomogénnych sústav odchýlka od dokonalého rovnomerného zmiešania nemôže byť z termodynamického hľadiska charakterizovaná priamo odchýlkami koncentrácie, ale oveľa lepšiu charakterizáciu získame použitím rozdielov hodnôt parciálnej mólovej izobaricko-izotermickej energie.

OS automatické spektrometrie v hutnictví  
OS laserové mikroanalýzy

Ve dnech 13. - 15. listopadu 1985 uspořádaly odborná skupina automatické spektrometrie v hutnictví a odborná skupina laserové mikroanalýzy ve spolupráci s DT ČSVTS a ČV společnosti průmyslové chemie ČSVTS seminář "Nové spektrometrické metody a systémy analytické kontroly", který se konal ve Valašském Meziříčí v hotelu Apollo.

Seminář byl zaměřen na metody a přístrojovou techniku současných spektrometrických oborů, včetně mikroanalytických systémů. Osnova jednání zahrnovala úvodní teoretické přednášky o současných spektroskopických metodách, budících zdrojích, využití laserových zdrojů ve spektroskopii a o současných informačních systémech v analytické chemii.

Druhou skupinou přednášek byly automatizované systémy analytické kontroly. Na úvodní přednášku navazoval blok přednášek zahrnující optickou emisní spektrometrii, optickou emisní spektrometrii se zdroji ICP, rtg. fluorescenční spektrometrii - vlnově disperšní i energodisperšní a spektrometrické mikroanalytické systémy.

Na tyto přednášky pak navazovalo jednání a přednášky v odborných skupinách, zaměřené u OS automatické spektrometrie na programové vybavení a uživatelské systémy současných automatických spektrometrů a u OS laserové mikroanalýzy na současný stav přístrojové techniky pro laserovou mikroanalýzu a na otázky kontroly funkce a údržby systému laserového mikroanalýzátoru LMA-10, které byly projednány s pracovníkem servisu Sklo Union - Labora.

Závěrečná část jednání byla zaměřena na referenční materiály pro automatické analytické systémy a na informace o plánu práce odborných skupin pro příští období.

Akce, které navazovaly tematicky na seminář "Nové metody emisní optické spektrometrie", pořádaný v r.1982 v Havířově, se setkaly s velkým zájmem účastníků a předpokládá se uspořádání podobné akce v r. 1987.

## SEKCE MOLEKULOVÉ SPEKTROSKOPIE

OS spektroskopie pevného stavu

uspořádala 10.7.1985 svoji 27. pracovní schůzi na téma "Spektroskopická diagnostika GaAs". Na programu byla přednáška Dr. E. Jahneho: Spectroscopic diagnostics of III-V semiconductors.

Studium chování příměsí a defektů patří mezi významné oblasti fyziky pevných látek, zejména pro vysoké požadavky kladené např. na polovodiče, využívané při aplikaci v oblasti mikroelektroniky. Infračervená a Ramanova spektroskopie, doplněná studiem fotoluminiscence a fotovodivosti, umožní nejen identifikovat konkrétní příměs, ale i způsob jejího zabudování v krystalové mřížce, případně určit její koncentraci aj. Dr. Jahne se soustředil na GaAs a navázal svou přednáškou na obecněji zaměřený referát, který přednesl na 7. čs. spektroskopické konferenci v Českých Budějovicích 1984 (viz sborník abstraktů Vol. 2: Section Molecular Spectroscopy, str. 14 a 15).

Ve dnech 17. a 18. 9. 1985 pořádala odborná skupina spektroskopie pevného stavu seminář "Spektroskopie organických vodičů" u příležitosti pobytu Dr. C. S. Jacobsena v Praze.

Práce Dr. Jacobsena v oboru spektroskopie organických vodičů začala před 10 lety při jeho pobytu na Pennsylvánské universitě ve Filadelfii u profesora Heegera. Z tohoto období jsou známy jeho práce na materiálech TTF-TCNQ. Nyní pracuje na Technical University of Denmark v Lyngby. Vědecky úzce spolupracuje s K. Bechgaardem a K. Cainero z Kodaňské university (Oersted Institute) a s francouzskou skupinou z University a CNRS v Orsay. V poslední době se intenzivně zabývá spektroskopii organických supravodičů.

Dále uvádíme stručný souhrn jeho přednášek.

C. S. Jacobsen, Technical University of Denmark, Lyngby, Dánsko: Infrared properties of organic conductors.

The infrared properties of a range of organic conductors (e.g. TTF-TCNQ = tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) are compared and discussed. For materials with less than one valence electron per site the reflectance spectra show sharp plasma edges in the near infrared. It is experimentally argued that analysis of the data in this range allows the determination of the intermolecular hopping integrals. These permit a quantitative assessment of the infrared oscillator strength associated with the valence electrons. This in turn gives information on the strength of the effective electron-electron interaction. The stronger the interaction, the smaller the integrated oscillator strength, since the Coulomb interaction tends to localize the electrons so they cannot take advantage of the finite hopping integral. It appears that the probability for finding two conduction electrons on the same molecule is quite small for several materials. Many of these materials show charge-density-wave formation (i.e. a kind of generalized Jahn-Teller deformation), which is partly driven by the coupling between the valence electrons and intramolecular vibrations. This coupling then leads to sharp structure at the different mode frequencies. It can be shown that the intensity of these features also depend strongly on the strength of the electron-electron interaction. Analysis confirms that this interaction is indeed strong, i.e. dominates over the hopping integral in many organic conductors.

Dne 13.11.1985 uspořádala odborná skupina spektroskopie pevného stavu v rámci své 28. pracovní schůze seminář "Spektrální kalibrace aparatury pro měření luminiscence pevných látek", který připravila a řídila Dr. M. Závětová, CSC

Seminář byl věnován experimentálnímu studiu luminiscence a vyhodnocení naměřených spekter. V první, obsáhlejší části referoval Dr. Polecha o náročném stanovení odezvy své luminiscenční aparatury a upozornil na chyby měření, které se mohou vyskytnout a zakreslit výsledky.

O vlastních výsledcích, získaných na chloridu olovnatém legovaném manganem a jejich interpretaci referoval v druhé části semináře.

Bohatá diskuse se týkala zejména spektrální kalibrace a problémů porovnávání výsledků měření na různých zařízeních.

Jan Polecha, Fyzikální ústav ČSAV, Praha: Spektrální kalibrace aparatury pro měření luminiscence. Luminiscence PBC12.

První část referátu shrnovala metody používané pro stanovení spektrální odezvy luminiscenční aparatury. Ke spektrální závislosti přispívají zdroj excitačního záření (výbojka, zárovka), excitační a analyzační monochromátor, fotonásobič a v menší míře okénka kryostatů a čočky. Korekce naměřených spekter na tuto odezvu umožňuje srovnání výsledků získaných



na různých aparaturách a další fyzikální zpracování, bez této korekce dochází k výrazné změně relativní intenzity jednotlivých složek a i k posuvu maxima (zvláště v excitačním spektru).

Pro zjištění spektrální odezvy mohou s výhodou sloužit tepelné detektory : bolometry - dopadem záření se mění elektrický odpor, optické termočlánky (citlivost cca  $10^2$  V/W) - vzniká el.napětí Seebeckovým jevem, pyrodetektory (citl. cca  $10^5$  V/W) - mění se el.polarizace. Spektrální nezávislost tepelných detektorů je dána kvalitou začernění. Spektrálně nezávislý kvantový výtěžek (poměr mezi počtem fotonů absorbovaného a emitovaného záření) mají i některá organická barviva (např. rhodamin B v oblasti 250 až 600 nm, citl. větší než  $10^7$  V/W [1]). Dále lze užít ke kalibraci monochromátoru jiný monochromátor [2]. Vysokou citlivost mají křemíkové detektory, u nichž je možno předpokládat známou spektrální závislost a dosáhnout vyšší přesnosti kalibrace [3]. Jako zdroj se známým spektrálním rozložením intenzity záření může sloužit žárovka s danou teplotou chromatičnosti. Její intenzita je vyjádřena analyticky Planckovým zákonem, odpovídajícímu záření absolutně černého tělesa. Volba konkrétní metody závisí na spektrálním oboru a na dosažitelnosti kalibrovaného detektoru či zdroje.

Druhá část referátu seznamovala s představami o luminiscenčních procesech a centrech v chloridu olovnatém (základní emisní pás přísluší autolokalizovanému kationtovému excitonu) a o vlivu legování manganem na vznik nového emisního pásu s maximem kolem 760 nm. Na základě zjištěné lineární koncentrační závislosti rentgenoluminiscence na obsahu manganu, spektrálního průběhu excitačního spektra fotoluminiscence, kinetiky fotoluminiscence a měřením EPR potvrzené přítomnosti nespárovaného  $Mn^{2+}$  lze předpokládat, že nový pás přísluší přechodu v nespárovaném  $Mn^{2+}$  po předchozím přenosu excitační energie od základní kationtové mříže.

[1] J.Yguerabide: Rev.Sci.Instr. 39, str. 1048, 1968

[2] C.A.Parker: Anal.Chem. 34, str. 502, 1962

[3] E.F.Zalewski, J.Geist: Appl. Optics 19, str. 1214, 1980

## OS magnetické rezonanční spektroskopie

Ve dnech 26. - 30.8.1985 uspořádala odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie ve spolupráci s brněnskou pobočkou Čs.společnosti chemické a pobočkou ČSVTS o.p.Lachema Brno Letní školu NMR spektroskopie pro pokročilé nazvanou "Pulsní metody v NMR spektroskopii".

Přednášky a cvičení u spektrometrů zajišťovali podle programu Dr.V.Sklenář (ÚPT ČSAV Brno), Dr.M.Turečková (Tesla Brno) a Dr.M.Holík (VÚČCH, Lachema Brno), kteří také vypracovali učební texty pro frekventanty školy.

Přednášky se konaly v zasedací místnosti GR o.p.Lachema Brno a cvičení se prováděla současně v Ústavu přístrojové techniky ČSAV a v k.p. Tesla Brno na novém NMR spektrometru Tesla BS 587.

Kurzu se zúčastnilo 17 účastníků, kteří vesměs ocenili návaznost školy na předcházející ročník.

## OS vibrační spektroskopie

uspořádala ve dnech 9. - 13.9.1985 v Praze Kurz měření vibračních spekter, jehož se zúčastnilo celkem 14 zájemců. Kurz navazoval na předcházející kurzy měření vibračních spekter, byl však rozšířen o moderní způsoby zpracování spektrálních dat, využití výpočetní techniky, FTIR spektrometrii a o současný přístup k hodnocení informací odvozených z vibračních spekter. Demonstrační cvičení probíhala ve 4 skupinách vždy v odpoledních hodinách.

Pro další zájemce bude kurz pořádán i v roce 1986. Informace lze získat u vedoucího OS Dr.Bohuslava Straucha, CSc, katedra anorganické chemie PŘF UK Praha.

## OS elektronové spektroskopie a fotochemie

uspořádala dne 11.12.1985 ve Výzkumném ústavu organických syntéz v Pardubicích-Rybitví schůzi, na níž přednesl Dr.Stanislav Luňák referát "Laserová pulsní spektroskopie". Schůze, kterou řídil Ing.M.Nepraš, DrSc a již se zúčastnilo 17 odborníků, měla dále na programu návštěvu spektrální laboratoře s předváděním přístrojů a diskusi k organizaci letní školy a plánu činnosti v roce 1986.

Stanislav L u ň á k , Výzkumný ústav organických syntéz,  
Pardubice-Rybitví : Laserová pulsní spektroskopie

Ve dnech 4. - 8.11.1985 byla Ústavem optiky a spektroskopie (ZOS) a Centrem pro vědecké přístroje (ZWG) Akademie věd NDR uspořádána 4.škola laserové pulsní spektrometrie, jíž se měl autor možnost zúčastnit. Účelem této přednášky bylo tedy seznámit účastníky semináře s obsahem této školy a načrtnout některé trendy, které se v této oblasti spektroskopie rysují. Byly popsány základní metody měření časového průběhu fluorescence, základy nelineární absorpční a emisní spektroskopie a hlavní důraz byl kladen na přístroje, které byly pro tyto účely ústavy Akademie věd NDR vyvinuty.

Způsoby měření doby života fluorescence a časové závislosti fluorescenčního spektra byly rozděleny a popsány dle používaného způsobu excitace na metody používající :

1) jediný puls světla (single-shot) nano- až pikosekundového trvání a vyhodnocující fluorescenční odezvu v reálném čase pomocí rychlého detektoru (převážně streak-camera),

2) serií opakujících se pulsů ns-ps délky, přičemž fluorescenční odezva je postupně konstruována z jednotlivých "vzorků" odebraných ať již elektronickou (např. vzorkovacím osciloskopem, boxcar integrátorem nebo metodou korelovaného čítání fotonů) nebo optickou cestou (pomocí Kerrova jevu či nelineárních krystalů),

3) kontinuální zdroj světla s amplitudou modulovanou (nejčastěji sinusoidálně) s frekvencí řádově desítek MHz, kde doba života fluorescence se získá porovnáním modulační emise a excitace.

V části věnované nelineární absorpční a emisní spektroskopii byl kladen hlavní důraz na metodický přístup k získávání informací o např. absorpčních průřezích excitovaných stavů či kinetických konstantách relaxačních procesů. Obecně se tento přístup skládá :

- a) z vlastního změření nelineárního efektu,
- b) z vytvoření vhodného schematu energetických hladin, které se zúčastní měřeného procesu, a popisu probíhajících dějů pomocí sady rovnic zahrnujících nelineární absorpci a relaxační procesy,
- c) z numerické simulace jednotlivých absorpčních a relaxačních parametrů s cílem dosáhnout co nejlepší popis experimentální závislosti.

Byly představeny některé přístroje vyvinuté v ZWG :

- LIF 200 (nanosekundový fluorimetr s  $N_2$ -laserem IGT 50 a jednoduchým barvivovým laserem v excitační části a s "boxcarovou" detekcí ),

- LIS 201 (nanosekundový spektrofluorimetr s kvalitním barvivovým laserem v excitační části a monochromátorem a "streak-camerou" v emisní části),

- TRANS 1 (nelineární absorpční spektrofotometr vybavený  $N_2$ -laserem IGT 100),

- SPC 100 (aparatura pro časově korelované čítání fotonů vybavená barvivovým laserem čerpaným "mode-lockovaným"  $Ar^+$  laserem,

- MFA 105 (počítačem vybavený analyzátor signálů použitelný jako vzorkovací osciloskop nebo "boxcar" integrátor s ns rozlišením či jako osciloskop pro delší časy atd.)

- a některá další zařízení užitečná při stavbě aparatury pro ps spektroskopii.

## SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

OS Mössbauerovy spektroskopie

V Bulletinu ČSSS č.45 (1985), str. 24 jsme referovali o 17.pracovní schůzi skupiny, která se konala dne 19.6.1985, a přislíbili jsme dodatečné otištění abstraktu přednášky Dr.Klausa Melzera. Tento slib dnes plníme.

Klaus Melzer, Karl-Marx-Universität of Leipzig :  
Mössbauer studies on some ferrites.

Important applications of the Mössbauer spectroscopy for studies on spinel ferrites are for instance :

- the ferrite formation
- the cation distribution in the lattice of spinel ferrites
- the magnetic interactions in ferrites.

Only  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  and  $^{121}\text{Sb}$  can be used at room temperature for investigations of ferrites and only for these isotopes sources with a long life time are available.

The first part of the lecture contains some information on  $^{121}\text{Sb}$  Mössbauer spectroscopy. The 37.15 keV Mössbauer transition of  $^{121}\text{Sb}$  is from the 7/2 excited state to the 5/2 ground state. The isomer shift decreases with increasing s-electron density.  $\text{Sb}^{3+}$  and  $\text{Sb}^{5+}$  can be distinguished by means of the isomer shift. The 7/2 - 5/2 transition of  $^{121}\text{Sb}$  produces complex spectra consisting of overlapping lines. In the case of a pure quadrupole interaction there are eight overlapping lines. In the case of  $^{121}\text{Sb}$  the magnetic split spectrum consists of eighteen overlapping lines. The magnetic split  $^{121}\text{Sb}$  Mössbauer spectra of selected antimony-containing ferrites are discussed.

Mössbauer spectroscopy is an important tool for studies of the ferrite formation. An important technological process

is the formation of Mn-Zn-ferrite. Mössbauer spectra show that this process takes place in two steps. Firstly the zinc ferrite formation takes place and at 1000 °C the Mn ions are incorporated into the zinc ferrite. At 1200 °C the Mn-Zn-ferrite formation is finished. Mn-Zn-ferrites prepared by wet methods show high reactivity compared with those prepared by ceramic methods. Mössbauer investigations show already at about 100 °C a complete ferrimagnetic spinel structure is obtained. Also the average particle size in dependence on the reaction conditions can be studied by means of the Mössbauer spectroscopy.

The completely magnetically split  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectrum of a tin-containing ferrite is a certain indication of the insertion of the tin ions into the structure of a ferrimagnetic spinel. The  $^{119}\text{Sn}$  spectra of a Ga-Sn Ferrite show that the single-phase spinel is formed only in a small temperature region. At temperatures above 1000 °C tin is completely precipitated and below 950 °C tin is not embedded in the spinel structure.

The content and the distribution of iron in the divalent state in spinel ferrites is very important for their magnetic and electrical properties. By the insertion of tetravalent ions such as  $\text{Sn}^{4+}$  in the spinel structure the number of  $\text{Fe}^{2+}$  ions increases. The influence of additional  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ , and  $\text{Ge}^{4+}$  on the content and the distribution of the  $\text{Fe}^{2+}$  in the system  $\text{Fe}_{3-y}\text{Sn}_y\text{O}_4$  was investigated by the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy at 4.2 K in an external magnetic field of 6 T. For the Ge-Sn ferrites it is seen that the  $\text{Fe}^{2+}$  content at A sites is about constant with growing Ge content and increases strongly with growing Sn content. By using  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopy the influence of the  $\text{Sn}^{4+}$  B site ions on the cation arrangement in the A sublattice can be shown.

Diamagnetic tin ions put into a magnetically ordered spinel structure display a magnetically split Mössbauer spectrum. The hyperfine field on the nucleus of the tin ions is produced by the surrounding magnetic ions in the different sublattices. It is possible to investigate the intersublattice and the intrasublattice magnetic interactions in spinels through a study of the transferred hyperfine fields of the tin nucleus. The systems  $\text{Me}_x\text{Sn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$  with Me:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  were studied. All Me ions are located at A sites and  $\text{Sn}^{4+}$  is embedded only at B sites. In comparison with single computer simulated  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectra of thin powder samples with different magnetic hyperfine fields and without quadrupole splitting all of the measured spectra are formed by a superposition of individual spectra. In order to get

some starting information for the fit of the experimental spectra it was attempted to apply the Window method. The fitted spectra agree well with the measured spectra for  $N \geq 10$  (number of cosine functions). In this case we can take the hyperfine field values extracted from the maxima of the  $p(H)$  curves as starting information for the computer analysis of the experimental spectrum using a least squares fit program.

From our results one can make the conclusion that the  $^{119}\text{Sn}$  fields are caused mainly by the nearest A site  $\text{Fe}^{3+}$  neighbours.

#### OS hmotnostní spektrometrie

uspořádala společně s ÚFCHE J.H.ČSAV dne 21.8.1985 svoji 17.schůzi, na jejímž programu byla přednáška prof. Helmutha Schwarze (Technische Universität Berlin) na téma: "Hypervalent Organic Mono- and Dications". Prof.Schwarz je předním odborníkem v oblasti sledování a struktury organických iontů a jejich reakcí. Po přednášce následovala obsáhlá diskuse, z níž vyplynula užitečnost rozšíření kontaktů zejména mezi členy skupiny zabývající se teoretickou a fyzikálně chemickou problematikou hmotnostní spektrometrie. Schůzi připravil a řídil RNDr Vladimír Hanuš, CSc.

#### OS rentgenové spektrometrie

pořádala dne 3.12.1985 v Praze za účasti 32 odborníků svoji 25.pracovní schůzi s tématickým zaměřením "Poslední vývoj v přístrojové technice pro rentgenovou spektrální analýzu u firmy Philips". Přednášku k tomuto tématu přednesl zástupce firmy Philips pan G.Lobeek. Seznámil posluchače s posledním typem rtg. spektrometru PW 1404 a jeho přednostmi ve srovnání s předchozími typy v oblasti stability generátoru, volby rtg. trubic, nových typů krystalů a možnosti výpočetní techniky, kterou je tento přístroj vybaven.

Po přednášce se účastníci semináře dopravili zvláštním autobusem do rtg.spektrální laboratoře n.p.Geoindustrie Černošice k prohlídce rtg.spektrometru PW 1404. V bohaté diskusi si zájemci vyjasnili řadu technických otázek se zástupcem firmy a uživateli přístroje a projednali otázky servisu přímo se servisními technikami firmy Philips.

## KOMISE

Komise pro spektroskopické metody monitorování životního prostředí

pořádala ve dnech 18. - 22.11.1985 v Bečově nad Teplou seminář "Kvalita analytických výsledků při sledování životního prostředí", jehož se zúčastnilo celkem 56 zájemců o tuto problematiku.

Téma semináře je značně interdisciplinární a v praxi se s ním setkávají pracovníci celé řady odborných skupin. To si pochopitelně uvědomili i organizátoři semináře a rozdělili jej proto do 7 sekcí, orientovaných k určité problematice nejen volbou referátů, ale i navazující diskusí. Přinášíme stručná shrnutí jednání v jednotlivých sekcích, jak je pro tento účel vypracovali určení zpravodajové z řad účastníků semináře.

### I. Tvorba analytického systému ve vazbě na získávání informací o životním prostředí

Přednesené referáty :

J.Musil, Ústřední ústav geologický, Praha : Tvorba analytického systému ve vazbě na získávání informací o životním prostředí

J.Cibulka, P.Mader, Z.Sova, Vysoká škola zemědělská, Praha : Využití stopové analýzy pro potřeby živočišné výroby

L.Kacele, Chemoprojekt, Praha : Interpretace stanovení vybraných škodlivin v atmosféře v návaznosti na klimatologické podmínky

Hlavní referát J.Musila byl v obecné rovině úvahou o úloze a současném stavu analytické chemie ve vztahu k vyšším výzkumným informačním systémům, v konkrétním případě o úloze a postavení analytické chemie v ekologii. Bylo zdůrazněno, že analyticko-vzorkovací systém, definovaný od odběru a přípravy

vzorku, generování a vyhodnocení analytického signálu až k analytickému výsledku s metrologickými charakteristikami a jeho interpretací, nelze chápat izolovaně. Je nutno jej začlenit do vyššího informačního systému ekologického výzkumu a péče o životní prostředí (ŽP). Tento systémový přístup nezbytně vyžaduje týmovou spolupráci ekologa, analytika a statistika nebo metrologa. Jedině za těchto podmínek lze očekávat splnění úkolu analytické chemie v ekologii, což znamená spolehlivou kvantifikaci obsahu chemických látek v ŽP pro studium a zhodnocení jejich vlivu na ŽP, tj. popis stavu, odhalení trendů a nalezení příčin a mechanismů trendů.

Jádrum analyticko-vzorkovacího systému je analytická metoda, tj. algoritmus operací "od navážky k výsledku". Součástí popisu metody je i popis kalibrace a vyhodnocení signálu, dále popis přípravy slepých pokusů a vyhodnocení opravy na ně a také metrologické vlastnosti metody, tj. číselná charakteristika přesnosti (např. relativní standardní odchylka), způsob ověření správnosti a meze použitelnosti, zejména mez detekce pro celé stanovení.

Obdobné nároky je třeba uplatňovat i na popis vzorkování, zahrnující odběr, úpravu, manipulaci, transport a skladování vzorků.

V příspěvku J.Cibulky byl podán názorný příklad tvorby a vazeb analytického systému v zootecnickém výzkumu. Na schématu experimentu byly demonstrovány možnosti a omezující faktory spolupráce jednotlivých členů týmu, tvořeného experimentátorem (zde zootechik, obecně ekolog, hygienik, biochemik, aj.) analytikem a statistikem. Rovněž byly identifikovány klíčové a limitující problémy tvorby analyticko-vzorkovacího systému v tomto druhu výzkumu, kterými jsou odběr a příprava biologických vzorků, dostupnost vhodných referenčních materiálů, volba optimálních analytických metod, řešení problematiky slepých vzorků a interpretace výsledků (porovnání vůči kontrole a porovnání vůči normě).

Referát L.Kaceleho byl věnován problematice stanovení škodlivých plynů  $SO_2$ ,  $H_2S$  a  $NO_x$  v atmosféře v exponovaných a požadových oblastech a interpretaci získaných výsledků. Názorně bylo ukázáno, že k hodnocení zjištěných koncentrací plynů nestačí globální meteorologické údaje, ale je nezbytná detailní znalost místní meteorologické situace, případně mikroklimatu a pro správnou interpretaci je zapotřebí účast meteorologa či klimatologa.

Přednesené referáty podnítily bohatou diskusi, zejména k problémům interpretace analytických výsledků (Püschel, Honzák) a práhu smysluplnosti analytických výsledků (Moldan). Problematika interpretace analytických výsledků je projevem složitosti zavádění systémového přístupu do reálné praxe a tvorby vhodných, vyvážených a komunikace schopných výzkumných týmů. Účast analytika na interpretaci výsledků je nutno chápat jako nedílnou součást jeho činnosti. Jedině za součinnosti všech členů týmu - experimentátora, analytika a statistika, v ideálním případě dobře nebo alespoň rámcově vzájemně obeznámených s jednotlivými odborními problematikami - lze očekávat správnou interpretaci a zhodnocení analytických výsledků. V některých případech je možné předpokládat sloučení kvalifikace analytika a

statistika v jedné osobě, méně častěji sloučení kvalifikace experimentátora s kvalifikací analytika či statistika. Interpretace výsledků jednotlivými členy týmu může mít různé efekty. I méně kvalifikovaná interpretace provedená analytikem či statistikem může být pro experimentátora (experta) provokujícím faktorem pro vypracování kvalifikovanější interpretace. Taková interpretace analytických výsledků, která ukazuje prospěšnost a užitečnost, bývá pro analytika stimulačním faktorem v jeho činnosti, v opačném případě však může vést k negativní motivaci.

Otázka smysluplnosti analytických výsledků rovněž úzce souvisí se zařazením analytického subsystému do vyššího informačního systému výzkumné či řídicí činnosti. Při tvorbě analytického systému je nutno formulovat jak všeobecný, tak specifický smysl a účel analýz, důkladně zhodnotit dřívější a předběžně známé výsledky a zajistit produkci jen takových výsledků, jež lze interpretovat. Každý jiný postup vede k irelevantním a neekonomickým informacím, což samozřejmě platí nejen pro uplatnění analytické chemie v ekologii, ale i v kterémkoli jiném oboru.

## II. Vzorkování a ostatní mimolaboratorní činnosti

Přednesené referáty :

B.Moldan, Ústřední ústav geologický, Praha : Vzorkování a ostatní mimolaboratorní činnosti (úvodní referát)

J.Hladíková, Ústav geologie a geotechniky ČSAV, Praha : Odběr a zpracování dnového sedimentu

J.Korečková, Ústřední ústav geologický, Praha : Odběr vzorků povrchových vod pro stanovení stopových obsahů kovů

J.Fuchsová, Ústav geologie a geotechniky ČSAV, Praha : Příprava vzorků pro stanovení poměru isotopů síry

P.Matoušek, Výzkumný ústav syntetických pryskyřic a laků, Pardubice : Odběr vzorků pro stanovení organických látek

J.Honzák, Český hydrometeorologický ústav, Praha : Klasifikace směru a rychlosti větru při vzorkování

M.Bězačinský, Ústav pro výzkum a využití paliv, Praha : Odběr vzorků emisí ze spalování

Hlavní referát se zabýval tou částí analytického systému, která končí převzetím vzorků analytikem, tedy všemi operacemi, jež předcházejí laboratornímu zpracování. Cílem mimolaboratorních operací je získat dobře definované vzorky, které skutečně reprezentují danou složku prostředí. Chemická povaha vzorků nesmí být změněna při odběru ani při transportu; z tohoto hlediska musí být konstruováno odběrové zařízení, kontejnery a proveden způsob transportu, případně uchovávání vzorků. Je třeba se vyhnout trojímu úskalí : kontaminaci (zvláště analytu), fyzikálně chemickým nebo biochemickým změnám vzorku samého.

Počátkem souboru mimolaboratorních operací je plán vzorkovacích operací, který musí zaručit, aby

- vzorky bylo možno správně odebrat a dále zpracovat,
- vzorky skutečně reprezentovaly danou složku prostředí,
- výsledky bylo možno rozumně interpretovat,
- získané informace mohly odpovědět na zadané otázky.

Úspěšné splnění těchto požadavků je nemožné bez poměrně důkladných předběžných znalostí o dané složce prostředí, o formách a koncentracích analytu ve vzorcích apod. Informacemi o nových vzorcích se tyto znalosti neustále prohlubují a prohloubené znalosti naopak vedou ke zlepšování vzorkování a celého souboru mimolaboratorních operací.

V současné době, kdy je k dispozici široká plejáda spolehlivých technik analytické chemie, kdy existují propracované metody kontroly kvality laboratorních dat, kdy jsou k dispozici referenční materiály a dlouhodobá zkušenost schopných chemiků-analytiků, je soubor mimolaboratorních operací pravděpodobně nejčastější příčinou chybných výsledků, vážných omylů a mylných interpretací. Situace je komplikována tím, že se vzorkovací operace - někdy velice náročné - provádějí za podstatně obtížnějších podmínek než v laboratoři, přičemž daleko více záleží na odpovědném přístupu pracovníků, kteří většinou nemohou být přímo kontrolováni. S těmito požadavky obvykle ostře kontrastuje skutečnost, že kritické odběrové operace provádějí pracovníci málo kvalifikovaní, neinformovaní a nemotivovaní. Celému souboru mimolaboratorních operací je dosud obvykle věnována nedostatečná pozornost při popisu analytické metody, nejsou dostatečně propracovány příslušné protokoly a detailní návody.

Soubor mimolaboratorních operací je nedílnou součástí celého analytického systému a plně pro něj platí vše, co bylo řečeno o tvorbě tohoto systému v sekci I.

J.Hladíková se zabývala odběrem a zpracováním výsledků dnových sedimentů u vodních toků (Vltava, Vyžlovka, Rokytko). Dnový sediment je dobrým indikátorem znečištění vodního prostředí a tím i životního prostředí vůbec. Koncentrace řady složek, z tohoto hlediska zajímavých, je podstatně vyšší než ve vodě, vzorky mají průměrný charakter. Byl popsán způsob odběru vzorků speciální sondou, jejich příprava k analýze (filtrace, uchovávání, rozklad) a analýza zejména na obsah As.

V diskusi bylo zdůrazněno, že vzorky je nutno uchovávat v láhvích z vhodného materiálu. Byl například doporučen poměrně čistý vysokotlaký polyetylen; naopak nízkotlaký polyetylen (označení litek) je nevhodný.

J.Korečková seznámila se způsobem odběru vzorků povrchových vod pro analýzy stopových kovů pro účely geochemie povrchových vod, které se zpracovávají v ÚÚG. Byla zdůrazněna nutnost použít dokonale vyčištěné vzorkovnice, které se předem vyluhují  $\text{HNO}_3$  po několik dnů. Láhve se trvale uchovávají naplněné zředěnou  $\text{HNO}_3$  a vylévají se až těsně před odběrem. Vzorky se ihned okyselují. Byla zkoušena membránová filtrace (velikost pórů 0,45; 0,1; 0,01  $\mu\text{m}$ ), ale výsledky nebyly jednoznačné, takže se tato operace neprovádí.

Tématem příspěvku M.Mátla byly otázky odběru vzorků ze sněhové pokrývky. Obsahy aniontů i kovů ve sněhu jsou ovlivněny jednak atmosférickou deposicí, jednak pochody uvnitř sněhové pokrývky (například částečné tání sněhu). Uplatňuje se prav-

děpodobně také předpokládaný transport kovových složek z půdního prostředí, snad v plynné formě. V přednášce bylo ukázáno - a potvrdila to i živá diskuse ve večerních hodinách, která na přednášku navázala - že volba vhodného způsobu odběru vzorku je zatím problematická.

J.Fuchsová hovořila o způsobu přípravy vzorků pro analýzu izotopického poměru  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ . Byl sledován sníh, déšť, povrchové a podzemní vody. Příprava vzorků musí zajistit dostatečné množství konečného produktu ( $\text{SO}_2$ ) a nesmí změnit vzájemný poměr izotopů síry.

P.Matoušek se zaměřil na odběr vzorků zejména z pracovního prostředí pro stanovení vybraných organických látek v ovzduší. Používá se koncentrace na syntetických sorbentech, následně desorpce a stanovení pomocí metody plynové chromatografie. Důležitou operací je tepelná desorpce látek zachycených na sorbentech, problémem může být její úplnost.

Příspěvek J.Honzáka se zabýval způsobem klasifikace směru a rychlosti větru při odběru vzorků aerosolu. Pro interpretaci výsledků analýzy filtrů se zachycenými částicemi je nejvýhodnější využít dat o výškovém větru (cca 1000 m).

M.Bezačinský věnoval pozornost odběru vzorků emisí z tepelných velkoelektřáren. Nutnost vzorkovat spaliny o teplotách nad 100  $^{\circ}\text{C}$  přináší téměř neřešitelné technické problémy, dané zejména tím, že je třeba zachytit zároveň aerosolové částice a plyny, které při procesu odběru zčásti kondenzují. Ačkoliv při použití dosavadních postupů již byly získány smysluplné a interpretovatelné výsledky, je nutno způsoby odběru dále propracovat. Z hlediska ochrany životního prostředí jde o úkol mimořádně významný.

### III. Zjišťování metrologických vlastností analytických metod a výsledků

Přednesené referáty :

M.Matherny, Katedra chemie HF VŠT, Košice : Zjišťování metrologických vlastností analytických metod a výsledků

J.Musil, Ústřední ústav geologický, Praha : Analytické využití t-testu

Metrologické zajišťování analytického výzkumu (metody a výsledky) lze rozdělit do dvou etap. První etapa si vyžaduje určení parametrů potřebných pro primární zhodnocení vypracované metody. Toto hodnocení se opírá o definování aktuálního koncentračního rozsahu  $\langle c(x_1), c(x_2) \rangle$ , pro který platí nerovnost  $c(x_1) < c(x_2)$ . V praxi je toto rozpětí aspoň jeden případně více koncentračních řádů. Pro takto definované koncentrační rozpětí je nutné nejprve určit hodnotu standardní odchylky  $s(c_x)$ , častěji hodnotu relativní přesnosti koncentračního analytického stanovení  $s(c_{x,r})$ . Tato poslední hodnota

pro případ  $c(X_1) \gg c(X_L)$ , kde  $c(X_L)$  je hodnota hranice důkazu, by měla být konstantní, což je třeba experimentálně ověřit.

Druhým parametrem je důkazuschopnost metody, která se konvenčně udává dvěma hraničními hodnotami : hodnotou garanční hranice  $c(X_G)$  a hodnotou hranice důkazu  $c(X_L)$ . Hodnota  $c(X_L)$

udává přitom takovou koncentrační hodnotu, od které se směrem k nižším hodnotám relativní přesnost koncentračního stanovení už funkčně mění a to v závislosti na klesající koncentraci stanovovaných prvků. Z uvedeného vyplývá, že první etapa metrologického zjišťování je podmíněna hlavně analytickou kalibrací, která rozhoduje o správnosti metody a analytických výsledků.

Druhá etapa si vyžaduje podrobnější, ale současně oddělené studium problémů jako jsou : fyzikální a chemické rozlišení signálů, celková optimalizace s jasně určeným cílem, popř. popis analytického procesu matematickým modelem.

V závěru referátu autor zdůraznil potřebu vytvoření jednotného hodnotícího systému, který je souborem třech základních parametrů teorie informace : hodnoty informační obsažnosti, informační efektivity a informační rentability.

Analýzou se má získat informace o složení analyzovaného vzorku. Informační obsažnost výsledku analýzy je množství informace analýzou získané. Informaci lze také definovat jako zmenšení neurčitosti. Informační obsažnost výsledků je podmíněna jejich přesností a je obecnou charakteristikou analytických výsledků, avšak nehodí se pro optimalizaci analytických postupů. Proto se zavádějí další charakteristiky jako informační výkon  $L(p, p_0)$ , informační efektivity  $E(p, p_0)$  nebo informační rentabilita  $R(p, p_0)$ , přičemž  $L(p, p_0)$  a  $R(p, p_0)$  těsně souvisí s informační obsažností  $I(p, p_0)$ .

Informační výkon je množství informací získané v čase potřebném k provedení analýzy.

Informační efektivity se vyjadřuje poměrem mezi požadovanými a skutečně dosaženými vlastnostmi analytické metody (tzv. efektivní koeficient A) a informační obsažností použité analytické metody

$$E(p, p_0) = A I(p, p_0)$$

Informační rentabilita je efektivnost vztažená na vynaložené náklady.

V návaznosti k přednesenému referátu byly diskutovány robustnosti a spolehlivosti metody, důležitost správného zadání úlohy, otázky efektivity a plýtvání informacemi, meze detekce a garance metody a široce i otázky analytické kalibrace.

Studentův t-test slouží v analytické chemii k objektivnímu posouzení významnosti rozdílu číselných hodnot, zejména při ověřování nepřítomnosti systematické chyby (správnosti) s použitím referenčních materiálů nebo výsledků jiné metody. Hlavní předpoklady použití t-testu jsou : normální rozdělení výsledků, dostatečný rozsah souboru (asi 10 výsledků paralelních stanovení), vhodná volba úrovně jistoty (0,9 nebo 0,95), spolehlivý atest referenčního materiálu a dostatečná homogenita analyzovaných vzorků. Studentův test může odhalit rozdíl výrazně převy-

šující rozptyl výsledků, takže správná analytická interpretace vychází z toho, zda dosažená přesnost výsledků vyhovuje účelu analýzy. V přednášce byl uveden rovněž algoritmus výpočtu kvantilů t-rozdělení a stručně diskutovány některé příbuzné testy.

V diskusi byly podrobněji probírány otázky rozptylu výsledků, vylučování odlehlých výsledků, použití testu dle Grupse a delší diskuse se rozvinula o informační neurčitosti.

Tato diskuse byla rozšířena o další aktuální téma jako je používání uzančných metod, jejich trend a úloha při odběru vzorků. V zásadě bylo řečeno, že uzančných metod významně ubývá, avšak při odběrech vzorků je uzance stále nutná a pravděpodobně přetrvává i v budoucnu.

#### IV. Zavádění a ověřování metod a vnitrolaboratorní kontrola kvality dat

Přednesené referáty :

V.Kalaš, Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Praha: Kontrola a zajištění kvality dat

P.Ságner, Chemoprojekt, Praha : Paralelní stanovení  $NO_x$  různými způsoby absorpce

D.Kolihová, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha : Stanovení rtuti a kontrola kvality výsledků

I.Obrusník, Ústav jaderného výzkumu, Řež : Program zajištění kvality v analytickém systému

"Pravdivost" analytické výpovědi (někdy chybně mlčky předpokládaná) závisí na

- výběru analytického postupu
- zajištění stability vypovídací schopnosti realizovaného analytického postupu v čase (s tím souvisí podmínka kvantifikovatelnosti vypovídací schopnosti).

Kritéria pro výběr analytického postupu :

1) Postup musí poskytovat odpověď na kladené otázky. Zpravidla nelze předpokládat, že zadavatel je schopen předem přesně definovat své požadavky v nárocích na chemickou analýzu. Teprve vzájemnou spoluprací mezi analytikem a uživatelem výsledků analýz lze dospět k jednoznačné formulaci potřeb.

2) Míra spolehlivosti výsledků musí postačovat pro řešení daného problému a musí být kvantifikována. Požadavek souvisí nejen s problémem interpretace výsledků (nespolehlivé výsledky nelze správně interpretovat), ale též s náklady na analýzu (čím vyšší požadovaná spolehlivost, tím více rostou náklady na analýzu).

3) Analytické výsledky musí být získány za přijatelnou cenu.

Při zavádění nové metody je nezbytné ověřit a optimalizovat pro daný případ celý postup (nikoli jen měřicí krok).

Pro zavedení nové metody jsou nezbytné následující vstupní informace :

- přesně definovaný objekt sledování (např. nadzemní část rostlin v definovaném růstovém stadiu)
- přesně definovaná složka objektu, která je sledována (analyt např.  $\text{NO}_2$  nebo anorg. sloučeniny  $\text{N}(\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+)$ ) včetně kvantitativních i kvalitativních charakteristik očekávaného výskytu analytu (tzn. především očekávané koncentrace analytu a potenciálně rušících složek)
- nároky na informační obsažnost analytického výsledku.

#### Postup zavádění metody :

- 1) Ověření a úprava postupu pro daný případ, prověrka postupu s ohledem na spolehlivost analytického výsledku (přesnost, správnost) zpravidla na modelových vzorcích.
- 2) Potvrzení výsledků prověrky na reálných vzorcích, kontrola spolehlivosti (reálné vzorky se std. přídávkem, RM, porovnání s jinou metodou)-
- 3) Osvojení metody v běžné praxi analytické laboratoře ("záběh" metody).
- 4) Zjištění metrologických charakteristik metody.
- 5) Přejít k programu zabezpečení stability zjištěných metrologických charakteristik - tj. "program zabezpečení kvality" ("Quality assurance program").

Program zabezpečení kvality musí mít každá analytická laboratoř.

#### Cíl programu :

Redukovat chyby analytického postupu pod přijatelnou (dohodnou) mez, tj. zajistit, aby všechny výsledky analýz měly s vysokou pravděpodobností přijatelnou kvalitu.

#### Složky programu :

- a) systém měření kvality
 

Jeho cílem je detekovat problémy, kontrolovat účinnost opatření v oblasti řízení kvality a indikovat dosažení stadia statistické regulace analýz (tj. takové stadium, kdy rozptýlení výsledků analýz je určováno pouze náhodnými vlivy). Realizuje se prostřednictvím měření 2 charakteristik :

  - 1 - přesnosti, tzn. sledováním rozptýlení výsledků opakování téhož (jednoho, nebo více) vzorku za určité časové období. Prakticky to znamená zařazovat do analýz s poměrně značnou frekvencí "kontrolní" (opakované) vzorky. Doporučuje se, aby tyto vzorky byly minimálně dva - jeden při spodním okraji měřicího rozsahu, druhý při horním. Četnost zařazování kontrolních vzorků lze odvodit ze dvou podmínek :
  - počet opakování kontrolního vzorku musí být dostačující pro výpočet rozptylu výsledků v rámci jednoho dne (serie)
  - když výsledek kontrolního vzorku signalizuje nepřijatelné vybočení výsledků analýz, je nutné považovat výsledky všech vzorků analyzovaných mezi "posledním kontrolním vzorkem v mezích" a "prvním kontrolním vzorkem mimo meze" za podezřelé a tyto vzorky by měly být analyzovány znovu. Je tedy počet kontrolních vzorků závislý na tom, jak velkou serii "podezřelých vzorků" jsme ochotni v případě potřeby analyzovat.

2 - správnosti, tzn. sledováním míry shody nacházených hodnot s hodnotami "správnými" (očekávanými). Realizuje se prostřednictvím analýz vhodných srovnávacích vzorků, např. RM odpovídajícího stupně certifikace. Správně fungující systém měření přesnosti umožňuje omezit kontrolu správnosti na její občasnou sledování. Naproti tomu (při dostatku dostupných RM) může být vhodné zařazovat jako kontrolní vzorky (viz shora) přímo RM - to umožní definovat některé kontrolní charakteristiky přímo na základě RM (viz dále).

Systém měření kvality má reálný smysl tehdy, je-li užíván v reálném čase - jen tehdy může odhalit včas okamžik, kdy analytické výsledky vybočily z přijatelných mezí. Vhodnou formou vizualizace výsledků měření přesnosti jsou tzv. kontrolní diagramy. Je nutno zdůraznit skutečnost, že měřit přesnost výsledků má smysl až tehdy, když bylo dosaženo stadia statistické regulace

#### b) systém řízení kvality

- Prvky systému :
- rozvinutí a striktní dodržování zásad "dobré laboratorní praxe"
  - důsledné dodržování standardizovaných postupů
  - pečlivé vedení podrobných záznamů o jednotlivých měřicích procesech
- Klíčové podmínky realizace dobrého systému :
- důsledné zaměstnávání kvalifikovaných sil
  - užívání spolehlivého a dobře udržovaného zařízení
  - bezprostřední dohled nadřízených nebo zkušených pracovníků nad všemi operacemi

Sem patří i pravidelně prováděné prověrky (revize), a to jednak revize celého programu zabezpečení kvality (aby se zjistilo, zda je skutečně účinný), jednak revize zaměřené na práci příslušné laboratoře pomocí neznámých srovnávacích vzorků, příp. prostřednictvím mezilaboratorních testů.

Uvedený souhrn nejdůležitějších vlastností programu zabezpečení kvality vychází z doporučení, obsažených v práci "Principles of Environmental Analysis" (Anal.Chem. 1983, 55, 2210-2218). V našich podmínkách jsou v praxi realizovány různé kontrolní systémy, které se více nebo méně liší od uvedeného - jsou však převážně založeny na sledování pouze přesnosti. Praktická realizace systému podle citované práce naráží na dvě skupiny problémů :

1. Měření správnosti výsledků chemických analýz, kde zejména v oblasti biologických materiálů naráží na nedostatek vhodných RM.

2. Obtíže spojené s určením kontrolních (regulačních) mezí pro systém měření kvality, založených na exaktní věcně zdůvodněné bázi (nikoli pouze na dohodě mezi zadavatelem a laboratoří).

Příkladem volby kontrolních mezí může být systém, užívaný laboratoří Národního úřadu měř a vah v Los Alamos - je však založen na užití RM jako jediných kontrolních vzorků a tudíž nenasadno převoditelný do našich poměrů :



a) kontrolní meze

$$|x_c - \bar{x}_e| < 0,1 x_c \quad (1)$$

nebo lépe :

$$|x_c - \bar{x}_e| < \sqrt{S_e^2 + S_c^2} \quad (2)$$

kde  $x_c$  = certifikovaná hodnota

$\bar{x}_e$  = průměr experim.hodnot v serii

$S_e^2$  = rozptyl experim. hodnot

$S_c^2$  = rozptyl certifikované hodnoty

b) kritérium dlouhodobé stability :

poměr  $x_e : x_c$  má být blízký jedné a přibližně konstantní

c) kritérium dosažení stadia statist.regulace :

67 % výsledků splňuje kritérium (2).

#### V. Referenční materiály a jejich význam v analytickém systému

Přednesené referáty :

I.Obrusník, Ústav jaderného výzkumu, Řež : RM a jejich význam v analytickém systému

J.Kučera, Ústav jaderného výzkumu, Řež : Hodnocení čs. RM úletových popílků

M.Bezačinský, Ústav pro výzkum a využití paliv, Praha : Využití RM v oblasti měření emisí stopových prvků ze spalování uhlí

Referenční materiály (RM) mají široké uplatnění především při vývoji a testování nových analytických postupů, při kalibraci měřících přístrojů a jako kontrolní vzorky při analýze neznámých materiálů.

S rozvojem aplikace instrumentálních analytických metod, zvláště pro analýzu stopových koncentrací, neustále vzrůstá úloha RM v analytickém systému. RM se výrazně uplatňují v programu zajištění kvality dat. Pro interní prověřování kvality analytického systému stačí často periodická analýza interních, dostatečně homogenních vzorků, které nemusí být RM v pravém slova smyslu. Tento způsob umožňuje obvykle sledovat pouze změny přesnosti stanovení.

Důležitější je úloha RM při externím prověřování kvality analytického systému - zde je použití RM žádoucí a často i nejjednodušší. Použití RM umožňuje v tomto případě nejen sledování přesnosti, ale především i správnosti stanovení, tj. sledování kvality dat analytického systému jako celku a to i pro delší časové intervaly. Z těchto důvodů byly navrženy a prakticky vyzkoušeny systémy zajištění kvality analytického systému, které se opírají o soustavu vhodných RM - praktické použití těchto

systémů značně ulehčuje využití samočinných počítačů jako nedílné součásti celého programu zajištění kvality. V ČSSR, zvláště v laboratorních provádějících analýzy vzorků z oblasti životního prostředí, nejsou zatím takovéto systémy zajištění kvality obvykle používány a proto je nutné urychlit vývoj a nasazení těchto systémů v našich podmínkách. Je to nutné především z toho důvodu, že analytická data i z oblasti stopové analýzy mají často velkou důležitost a na jejich základě jsou činěna závažná opatření; kvalita dat je pro tento účel naprosto nezbytná.

Při prověřování kvality analytického postupu je třeba dodržovat některé důležité zásady. Nutným předpokladem je, aby matrice vzorku a RM byly co nejpodobnější. Další důležitou podmínkou je, aby analýza RM při tomto prověřování byla prováděna běžným rutinním způsobem jako při analýze reálných vzorků, nikoliv aby tomuto postupu byla věnována zvláštní péče. Uživatel RM musí dodržovat podmínky, které jsou uvedeny výrobcem v atestu (certifikátu). Především je důležité, aby byl RM používán v množství, které je vyšší než minimální množství zaručující homogenitu.

K ověřování kvality analytického postupu pomocí RM bychom měli přistoupit až teprve tehdy, budeme-li si jisti, že celý používaný analytický systém (všechny části postupu počínaje odběrem a přípravou vzorku) je ve stavu statistické regulace (kontroly). Pak lze očekávat, že výsledky RM reprezentují uvažovaný analytický systém.

Analytický systém je ve stavu statistické regulace tehdy, když celkový rozptyl analytických výsledků odpovídá kombinaci rozptylů spojených s jednotlivými fázemi (částmi) analytického systému. Při tom se předpokládá, že chyby jednotlivých částí analytického systému byly sníženy na minimum. Stav statistické regulace lze dosáhnout tím snadněji, čím lépe porozumíme principu (fyzikálnímu nebo chemickému) použité analytické metody. Ověření toho, zda daný analytický systém je ve stavu statistické regulace, se provádí opakovaním analýzy téhož materiálu a testováním přesnosti opakovaných měření. Dosažení stavu statistické regulace je prvořadým předpokladem k tomu, abychom mohli přikročit k určení správnosti.

Analýza pouze jediného RM nemusí zcela postačit pro úplné prověření kvality analytického systému. Soustavné chyby výsledků mohou být konstantní, proporcionální nebo kombinace obou druhů. Správným řešením je v tomto případě analýza celé serie RM. V řadě reálných analytických aplikací, zvláště při stanovení stopových koncentrací látek v komplexních typech matrice, nelze zatím pro nedostatek vhodných RM tento požadavek splnit. Ze srovnání nově připravených a atestovaných referenčních úletových popílků (výrobce ÚRVJT-Košice) s obdobnými RM z NBS (USA) a BCR (EHS) vyplývá, že jejich kvalita je po všech stránkách dobrá, a to jak z hlediska počtu uváděných atestovaných (certifikovaných) hodnot koncentrací prvků, tak i vzhledem k uváděným intervalům spolehlivosti těchto hodnot.

Někdy se může stát, že výsledky z několika laboratoří (s použitím různých analytických metod) navzájem souhlasí pro použitý RM, např. v případě analýzy uhlí referenční uhlí z NBS (USA), ale nemusí vždy souhlasit pro reálné vzorky, např. pro uhlí čs.původu. Pravděpodobnou příčinou tohoto jevu je nestejný

vliv matrice čs.uhlí na kvalitu výsledků získaných různými metodami. U matrice uhlí amerického původu se tento jev neprojevuje. Vzhledem k důležitosti stanovení stopových prvků v našem uhlí by bylo vhodné zaměřit se v budoucnu i na přípravu RM čs. uhlí, i když tento úkol bude patrně obtížnější než v případě referenčních úletových popílků.

Pokud se týká RM chemického složení, zvláště pro stanovení stopových koncentrací, je v ČSSR zatím poměrně uspokojivá situace s RM pro analýzu geologických materiálů, strusek a ocelí. Pro oblast sledování znečišťování životního prostředí se objevily první RM - úletové popílků z ÚRVJT Košice, dosud chybí RM uhlí a aerosolu, prakticky nedostupné jsou zatím RM pro stanovení organických polutantů případně plynů.

Nejméně uspokojivá je zatím situace s RM pro analýzu vzorků biologického původu, žádný tuzemský RM dosud neexistuje, první RM tohoto typu - vojtěška, je ve stadiu atestace. Proto je zatím nutné používat RM biologického původu z dovozu, především z KS.

Získávání RM, zvláště z dovozu, je v současné době poměrně obtížné, přesto bychom se měli snažit tyto RM získávat a používat je v denní analytické praxi. Analytici by si měli navzájem vypořádat zapůjčením případně přenecháním určitých množství RM. Vzhledem k tomu, že se v posledních letech u nás objednává poměrně velký počet nákladných analytických přístrojů, především spektrometrů (AAS, ICP, XRF atd.) z dovozu, bylo by žádoucí nezapomínat při objednávání přístrojů na RM různých maticí, pro jejichž analýzu by měl dovezený přístroj sloužit. Částka nutná pro zakoupení RM je často zanedbatelná ve srovnání s vysokými cenami přístrojů.

Závěrem uvádíme stručnou informaci o nových RM úletových popílků z tepelných elektráren (výrobce ÚRVJT Košice, Komenského 9, pošt.prieč. A-41, 040 61 Košice).

- 1) RM ENO č.12-1-01 : úletový popílek z elektrárny Nováky atestováno 7 prvků matrice (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti)  
12 stopových prvků (Ba, Cr, Cs, Cu, Eu, Mn, Pb, Rb, Sc, Sr, V a Zn)
- 2) RM EOP č.12-1-02 : úletový popílek z elektrárny Opatovice atestovány 4 prvky matrice (Al, Fe, K, Ti)  
15 stopových prvků (As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, La, Mn, Pb, Rb, Th, V a Zn)
- 3) RM ECH č.12-1-03 : úletový popílek z elektrárny Chvaletice atestováno 5 prvků matrice (Al, Fe, K, Mg, Ti)  
15 stopových prvků (As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, La, Mn, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, V a Zr)

U každého RM této řady je ještě uveden velký počet informativních (neatestovaných) hodnot pro další prvky.

## VI. Mezilaboratorní srovnávací analýzy

Přednesené referáty :

J.Kučera, Ústav jaderného výzkumu, Řež : Zásady organizace a vyhodnocování kruhových analýz

M.Kalinčák, Š.Bárta, ÚRVJT Košice : Zkušenosti s přípravou referenčních materiálů úletových popílků pro kontrolu životního prostředí

P.Mader, Vysoká škola zemědělská, Praha, J.Musil, J.Korečková, Ústřední ústav geologický, Praha : Porovnání stanovení Cd, Cu a Pb v mineralizátech rostlinných materiálů metodami AAS a DPARV

V jednání sekce bylo zdůrazněno, že mezilaboratorní srovnávací analýzy (kruhové analýzy) patří k důležitým způsobům externí kontroly kvality analytických výsledků a metod. Podle účelu je můžeme zaměřit na porovnání přesnosti (opakovatelnosti, reprodukovatelnosti), porovnání shodnosti či správnosti výsledků metod nebo laboratoří, nebo může být jejich cílem certifikace obsahů složek referenčních materiálů. Před započítím kruhových analýz musí být jasně vytyčeny základní cíle a zkoumané problémy včetně definic pojmů a charakteristik výsledků, organizačních zásad a způsobu vyhodnocení výsledků.

Organizace a plánování kruhových analýz vyžaduje ustanovení koordinačního pracoviště s dostatečnou zkušeností v tomto oboru, které vymezí předmět studie, určí výstižné a jednoznačné instrukce k provedení analýz a rovněž určí formy prezentace a zpracování výsledků. Počet participujících laboratoří a metod může být ponechán na zásadách dobrovolnosti a vlastního zájmu nebo může být regulován podle určitých záměrů. Dalším hlavním úkolem koordinačního pracoviště je zajištění přípravy vhodného materiálu, jenž bude při mezilaboratorních testech analyzován. Tento materiál má být reprezentativní pro danou oblast analýz a musí být zaručena jeho homogenita. U všech disperzních materiálů musí být homogenita testována, nejlépe pro všechny složky, které budou stanovovány. Účelné je také testování homogenity pomocí tzv. stopovačů nehomogenity, pokud jsou známy, obvyklé je i testování homogenity složek, které jsou přítomny na několika koncentračních úrovních a které lze stanovit s vysokou přesností. Nároky na homogenitu materiálu vyplývají zejména z požadované či předpokládané přesnosti sériových analýz. Zpravidla se vyžaduje, aby velikost směrodatné odchylky způsobená nehomogenitou vzorku nepřekročila jednu třetinu celkové velikosti směrodatné odchylky. Z toho vyplývají i požadavky na přesnost analytických metod, které mohou být použity k testům homogenity. Výhodné je použití nedestrukčních, instrumentálních metod, které umožňují stanovení více složek v jednom vzorku.

Vyhodnocení výsledků kruhových analýz je nejčastěji prováděno metodami matematické statistiky. Přitom je nezbytné dodržovat určité zásady a posloupnost testů, aby bylo docíleno objektivního, nezkráceného hodnocení výsledků kruhových analýz či certifikace složek referenčních materiálů. Prvním krokem statistického hodnocení je ověření normality rozdělení získaných výsledků, nejlépe některým z testů přiléhavosti (Kolmogorov-Smirnovův test, Shapiro-Wilkův test, v případě dostatečného

počtu dat i  $\chi^2$ -test). Při zjištění nenormálního rozdělení dat je někdy možné použít vhodnou transformaci, zpravidla log-normální. Následuje vylučování odlehlých výsledků, obvykle Grubbovým nebo Dixonovým testem. Výhodná je kombinace obou metod s testy koeficientu asymetrie a špičatosti k odstranění "maskovacích efektů" jednotlivých testů. Dalším krokem je zjišťování homogenity rozptylu (nevýznamnosti rozdílu rozptylu) výsledků metod nebo laboratoří Cochranovým nebo Bartlettovým testem, případně jejich kombinací. Závěrečnou fází statistického hodnocení je testování shodnosti nebo správnosti (při známém obsahu analytu, např. u referenčních materiálů) analytických výsledků. Pro dvě metody nebo laboratoře je běžné použití Studentova t-testu, pro více srovnávacích hodnot lze za předpokladu homogenního rozptylu použít statistickou techniku analýzy rozptylu (ANOVA). V případě nehomogenního rozptylu lze použít i dalších párových testů rozdílů středních hodnot, např. Aspin-Welchova testu nebo metody podle Scheffého. Jedině za předpokladu statisticky nevýznamných rozdílů středních hodnot jednotlivých metod a laboratoří lze použít výsledky kruhových analýz k certifikaci obsahu složek referenčních materiálů.

Naznačené statistické hodnocení je pouze jedním z možných postupů. Důležitým požadavkem je, aby statistické zpracování obsahovalo kritérium indikující neadekvátnost získaných dat pro další zpracování (např. velký rozptyl v důsledku nehomogenity vzorku, vysoký podíl odlehlých výsledků způsobený použitím nevhodných metod analýzy) a nutnost opakování kruhových analýz za jiných optimálnějších podmínek.

Náročnost problematiky použití kruhových analýz k certifikaci referenčních materiálů, počínaje odběrem vhodného vzorku, jeho homogenizací a kontrole homogenity a konče volbou kritérií pro certifikaci obsahů prvků, byla demonstrována na příkladu přípravy tří referenčních materiálů úletových elektrárenských popílků ENO, EOP a ECH. Vysoký počet účastněných laboratoří (35), nezávislých analytických metod (8) a spolehlivost získaných výsledků umožnila stanovit zaručené obsahy 19-20 prvků, udat informační hodnoty pro 15-20 prvků a určit orientační hodnoty pro zhruba dalších 20 prvků v každém referenčním materiálu.

Další způsob použití srovnávacích analýz byl ukázán při zjišťování možnosti kontaminace a ztrát v průběhu analytického postupu pro stanovení stopových obsahů Cd, Cu a Pb v rostlinných vzorcích. Vhodné experimentální uspořádání a použití analytických metod se srovnatelnými mezemi stanovitelnosti umožnilo zjistit optimální variantu mineralizace, časové změny složení mineralizátů před provedením analýzy a vliv těchto faktorů na přesnost a shodnost výsledků analýz metodami AAS a DPARV.

V následujících diskusích byla doporučena neanonymní prezentace výsledků a volba počtu laboratoří zapojených do kruhových analýz tak, aby zůstala zachována možnost osobního kontaktu a diskuse analytiků o získaných výsledcích. Tímto způsobem lze zjednodušit objasnění příčin rozdílných či odlehlých výsledků, což je pro zlepšení kvality analytické práce stejně důležité jako objektivní zjištění existujících rozdílů metodami matematické statistiky. Byla též zdůrazněna nutnost, aby laboratoře participující v kruhových analýzách dobrovolně (nejčastěji

případ), respektovaly bez výhrad požadavky koordinačního pracoviště, neboť jinak nemohou kruhové analýzy splnit očekávaný účel.

Dále byly prezentovány zkušenosti z kruhových analýz vzorků vod, organizovaných např. v IGHP, Žilina (Ing. Záhon) a VÚV, Praha (Ing. Pazderník). Cílem těchto analýz může být nejen zjišťování chemického složení, ale i mikrobiologické hodnocení či měření radioaktivity. Analýzy jsou většinou prováděny za použití standardizovaných či normovaných metod a mezilaboratorní testy slouží především ke kontrole kvality analytické práce a nikoliv použitých analytických metod. Podobná strategie je často používána i v řadě klinicko-biochemických a zemědělských laboratoří. Přes nespornou prospěšnost takových srovnávacích experimentů by bylo dalším přínosem zjišťování správnosti výsledků analýz a metod, což často naráží na nedostatek vhodných referenčních materiálů.

## VII. Vyhodnocení a prezentace analytických výsledků

Úvodní referát k této sekci přednesl Ing. K. Eckschlager, DrSc (Ústav anorganické chemie ČSAV) a podal v něm přehled matematických, tj. statistických, informačních a gnostických metod hodnocení a vyjadřování výsledků analýz při sledování různých složek životního prostředí. Porovnal různé způsoby vyjadřování přesnosti výsledků a doporučil interval spolehlivosti průměru určený ze standardní odchylky za použití kritických hodnot Studentova t-rozdělení (viz dodatek); uvedl i možnosti vyjadřovat spolehlivost výsledků pomocí necentrálního t-rozdělení a pomocí informační neurčitosti podle Kerridge a Bongarda, doporučil však pokusit se vždy o odstranění soustavné chyby. Pokud jde o uvádění velmi přesných výsledků, stačí uvést hodnotu výsledku zaokrouhlenou na  $(n + 1)$  desetinných míst, kde  $n$  je počet míst, která lze zaručit na 0,5 řádu. Obdobně se zaokrouhluje i průměr a meze intervalu spolehlivosti.

Ve svém sdělení o hodnocení a atestaci výsledků, získaných analýzou referenčních materiálů, upozornil Ing. J. Dempír, CSc (Ústav nerostných surovin, Kutná Hora) na nutnost zjištění statistického rozdělení dat. Je-li možno přijmout model normálního rozdělení, charakterizuje se soubor výsledků aritmetickým průměrem, směrodatnou odchylkou a intervalem spolehlivosti průměru. U souborů s log-normálním rozdělením dat se udá geometrický průměr a jeho interval spolehlivosti, který je ovšem nesymetrický. U souboru s neznámým rozdělením slouží jako charakteristika polohy medián a interval spolehlivosti mediánu jako charakteristika rozptýlení. Upozornil, že atestace výsledků je možná pouze tehdy, je-li interval spolehlivosti podstatně užší než interval spolehlivosti seriového stanovení.

Ve třetím příspěvku, týkajícím se problematiky slepých vzorků pro AAS uvedl Ing. M. Bezačinský (Ústav pro výzkum a využití paliv), že koncentrace analytu ve slepém vzorku není hodnota pevná, ale náhodně kolísající, která navíc často vykazuje časovou závislost, event. závislost na pořadí. Tyto jevy jsou výsledkem nahodilých, jednorázových kontaminací z materiálu,

rozkladného zařízení a z teflonového povrchu rozkladné bomby. Při seriích analýz je nutné provádět serie slepých pokusů a výsledky stanovení koncentrace analytu v těchto vzorcích vyjadřovat nejlépe geometrickým průměrem. Závěrem upozornil, že bude zapotřebí problematiku slepých vzorků podrobněji rozpracovat.

V diskusi vystoupil Dr. J. Musil, Ing. I. Obrusník, CSc, Ing. P. Püschel a další, kteří uvedli některé zkušenosti s vyjadřováním a uváděním výsledků. Ing. J. Kučera, CSc (ÚJV Řež) doplnil k referátu Ing. J. Dempíra, že odchylky od normálního rozdělení mohou mít v podstatě dvě příčiny: buď jsou výsledky charakterizovány jiným typem rozdělení (při stopové analýze je to někdy logaritmicko-normální rozdělení), nebo mohou být způsobeny "poruchami" v průběhu analytického postupu, mohou pramenit z ostatních subsystémů analytického systému apod. Na tuto poznámku reagoval Ing. Eckschlager, který ji doplnil poznatkem, že nerespektování fyzikálně-chemické podstaty analytické metody a její chápání jako black-box při vytváření modelu analýzy vede někdy k dosti závažným nedostatkům při hodnocení analytických metod. V závěru diskuse vystoupil Dr. Jarov s názorem, že by matematické hodnocení výsledků analýz životního prostředí bylo zbytečné, kdybychom měli k dispozici dosti citlivou absolutní analytickou metodu. Ing. Eckschlager s tímto názorem nesohlasil a uvedl, že náhodný charakter výsledků analýz je dán nejen metodou, ale i vlastnostmi vzorku, podmínkami při provádění analýz, hlavně stopových (např. kontaminace) apod. Ostatně i výsledky zcela absolutních analytických metod byly statisticky hodnoceny již ve 40. letech, tedy dříve, než bylo analyticky sledováno životní prostředí.

#### Dodatek : VYJADŘOVÁNÍ PŘESNOSTI VÝSLEDKŮ

Provedeme-li za použití určité analytické metody  $n$  - krát nezávisle po sobě analýzu téhož homogenního vzorku, dostaneme soubor výsledků, které jsou vzájemně nezávislé náhodné veličiny se stejnou distribuční funkcí. V případě analýz často předpokládáme normální rozdělení  $N(\mu, \sigma^2)$ .

Charakteristikami souboru dat jsou takové statistiky, jako je např. výběrový průměr

$$\bar{x} = \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

který charakterizuje polohu (nejpravděpodobnější, "očekávanou") hodnotu souboru, nebo výběrový rozptyl

$$s^2 = s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2)$$

resp. výběrová směrodatná (standardní) odchylka  $s$ , které charakterizují přesnost výsledků.

Analýzujeme-li určitou analytickou metodou vždy  $n_j$  - krát nezávisle  $m$  homogenních vzorků obdobného složení, dostaneme

$m$  souborů, z nichž každý obsahuje nezávislé náhodné veličiny. Distribuční funkce pro jednotlivé soubory se liší výběrovým průměrem, ale mají stejný rozptyl. Směrodatná odchylka

$$s = \left( \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{\sum_{j=1}^m (n_j - 1)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

je pak metrologickou charakteristikou přesnosti výsledků, získávaných touto analytickou metodou pro daný analyzovaný materiál.

Při uvádění výsledků analýz uvádíme výběrový průměr  $\bar{x}$  podle (1) jako nejpravděpodobnější hodnotu, event. připojíme údaj o přesnosti výsledků, např.  $s$  podle (2) nebo její relativní hodnotu  $V = \frac{s}{\bar{x}}$ , event. v procentech  $V(\%) = 100 \frac{s}{\bar{x}}$ .

Často charakterizujeme obě hodnoty, tj. nejpravděpodobnější ("očekávanou") hodnotu a přesnost výsledků současně pomocí intervalu spolehlivosti (konfidenčního intervalu)

$$\bar{x} \pm s \frac{t(\alpha, f)}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

kde  $\bar{x}$  je výběrový průměr podle (1), určený z  $n$  paralelních stanovení a  $s$  je směrodatná odchylka podle (2) nebo (3). Počet stupňů volnosti  $f$  je pro  $s$  podle (2)  $f = (n - 1)$

a pro  $s$  podle (3) je  $f = \sum_{j=1}^m (n_j - 1)$ . Zde je ovšem vždy

$s$  metrologickou charakteristikou přesnosti výsledků, získaných danou analytickou metodou. Kritická hodnota Studentova  $t$ -rozdělení  $t(\alpha, f)$  je tabelována pro různé hodnoty  $f$  a pro koeficient spolehlivosti (konfidenční koeficient)  $\alpha$ , který volíme  $0,01 \leq \alpha \leq 0,10$ , nejčastěji  $\alpha = 0,05$ . Při uvádění intervalu spolehlivosti podle (4) nebo formou dolní a horní meze musíme vždy uvést  $n$ , příp.  $f$  a zvolený koeficient spolehlivosti  $\alpha$ , resp.  $(1 - \alpha) 100\%$ . Hodnotu  $\bar{x}$  zaokrouhlíme tak, aby předposlední místo bylo zaručeno nejméně na polovinu

desetinného řádu a hodnotu  $\pm s \frac{t(\alpha, f)}{\sqrt{n}}$  uvádíme o 1 desetinné místo přesněji než průměr.

## INFORMACE

Miloš Beran, Ústav jaderného výzkumu, Řež : RM z analytického standardizačního programu AQCS Mezinárodní agentury pro atomovou energii.

V rámci programu AQCS (Analytical Quality Control Service) připravuje a distribuuje Mezinárodní agentura pro atomovou energii (MAAE) referenční materiály nejen pro nukleární účely (obsah a izotopové složení radioaktivních izotopů v surovinách a materiálech pro jadernou energetiku i ve vzorcích ze životního prostředí), ale i pro účely stanovení stopových a některých esenčních prvků ve vzorcích, souvisejících s ekologickými problémy. Především se jedná o různé biologické matrice, vzorky z potravního řetězce i z vlastního životního prostředí (vzduch, voda, půda). Důraz je většinou kladen na stanovení obsahu těžkých a jiných toxických kovů (Cd, Pb, Be, Hg, As, Sb, Se, Cr, Mo, V). Smyslem přípravy těchto RM je jednak poskytnout zainteresovaným analytickým laboratořím spolehlivé RM, na kterých by si mohly ověřit správnost svých analytických postupů, jednak umožnit jim ve fázi přípravy během srovnávacích (okruhových) analýz vzájemné srovnání kvality jimi poskytovaných analytických služeb.

Vzorky pro přípravu RM jsou odebírány buď přímo pracovníky laboratoří MAAE v Seibersdorfu (Rakousko) a Monacu (Oceánografické muzeum) nebo je dodávají různé kooperující organizace. V laboratořích MAAE jsou vzorky dále homogenizovány, sušeny nebo lyofilizovány, sterilizovány a rozesílány jednotlivým analytickým laboratořím, které o účast na srovnávacím pokusu projeví zájem. Většinou se jedná o několik desítek laboratoří z celého světa. Nejčastěji používanými analytickými metodami jsou atomová spektroskopie (AAS, ICP), aktivní analýza (NAA) a rentgenová fluorescence (XRF). Výsledky jsou

pak statisticky zpracovány v laboratoři MAAE a podle jejich spolehlivosti obdrží vzorek klasifikaci buď RM nebo CRM (certifikovaný referenční materiál). Další distribuce RM probíhá již na komerční bázi (40,- USD za RM a 80,- USD za CRM). Srovnávací analýzy provádějí zúčastněné laboratoře zdarma, odměnou však pro ně je vlastnictví dotyčného RM po jeho certifikaci. MAAE vydává každoročně informační brožuru o programu AQCS, o kterou je možno požádat na adrese : AQCS, Laboratory Seibersdorf, IAEA, P.O.Box 100, A-1400 VIENNA, AUSTRIA

Přehled současně dostupných RM

Označení RM	Klasifikace RM	Matrice	Certifikované prvky
V-10 +	RM	Sušená píče	Ba, Br, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sr, Zn
A-11 +	RM	Sušené mléko	Ca, Co, Cu, Cl, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, Se, Zn
MA-A-2/TM	RM	Rybí maso	Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Zn
V-9	CRM	Bavlna	Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, Hg, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr
H-4	CRM	Svalovina	Br, Ca, Cl, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Rb, Se, Zn
V-8 +	RM	Žitná mouka	Br, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Rb, Zn
MA-A-1/TM +	RM	Sušené řasy	Ag, As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Zn
H-5 +	RM	Zvířecí kosti	Ba, Br, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, P, Pb, Sr, Zn
H-8 +	RM	Koňské ledviny	Br, Ca, Cd, Cl, Co, Cu, Cs, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, P, Rb, S, Se, Sr, Zn
A-13 +	CRM	Lyofilizovaná zvířecí krev	Br, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Zn
SOIL-5 +	CRM	Půda	Al, As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Hf, K, La, Lu, Mn, Nb, Nd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn

40

SL-1 +	CRM	Jezerní sediment	Br, Cd, Cr, Cs, Cu, Dy, Hf, Na, Nd, Ni, Pb, Sb, Sc, Sm, V, Yb
SD-N-1/2 +	CRM	Mořský sediment	Ag, As, Ba, Br, Cd, Co, Cu, Ce, Cr, Cs, Eu, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, U, V, Zn
W-5 +	RM	Pitná voda	Al, As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, U, V, Zn
ATR-3/1 +	CRM	Vzduchový filtr papírový	As, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, U, V, Zn
SR-54 +	RM	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Al, Ag, B, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Ti, V, Zn

Poznámka : + RM je možno získat v gramových množstvích po předběžné dohodě s autorem informace

41

Nabídka publikací vydaných Čs.spektroskopickou společností

Jarní škola elektronové spektroskopie (56 Kčs)

Optimalizace elektronické trasy pro spektrometrii  
záření gama - IAA 82 (100 Kčs)

7.čs.spektroskopická konference (České Budějovice 1984)  
sborník abstrakt (57 Kčs)

Seminář o EMA a REM (Krpáčovo 1983) (80 Kčs)

Sborník abstrakt z 9.semináře AAS (15 Kčs)

Objednávky adresujte na sekretariát Čs.spektroskopické  
společnosti (vzhledem k omezenému nákladu není zaručeno  
uspokojení všech požadavků).

Československá spektroskopická společnost při ČSAV  
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1  
za ČSSS zodpovídá Dr.M.Fara, CSc  
Redakce P.Vampolová. Redakční uzávěrka leden 1986  
Pouze pro vnitřní potřebu.