

CHEMICKÉ LISTY

ROČNÍK 85, ČERVENEC 1991, ČÍSLO 7

VOLUME 85, JULY 1991, NUMBER 7

LISTY CHEMICKÉ, ROČNÍK/VOLUME 115

ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, ROČNÍK/VOLUME 101

YDÁVÁ ČESKOSLOVENSKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÁ

EDITED BY CZECHOSLOVAK CHEMICAL SOCIETY

Vedoucí redaktor/Editor

J. Gut

Redakční kruh/Editorial Board

J. Barek, M. Čapka, P. Chuchvalec, B. Kratochvíl, J. Šatava, F. Švec, J. Volke

Redakční rada/Advisory Board

V. Bekárek, E. Borsig, E. Erdős, O. Exner, J. Churáček, J. Janák, Č. Jech, J. Káš, J. Koryta, J. Košťál, Š. Kováč, Z. Mička, L. Nondek, J. Pacák, V. Pačes, J. Pick, J. Plešek, R. Ponc, I. Stibor, A. Valent, R. Zahradník

Výkonná redaktorka/Editorial Assistant

C. Jiráková

Adresa redakce / Address of the Editor

Hradčanské nám. 12, 118 29 Praha 1 - Hradčany, telefon 536-681

Nakladatelství / Publishing House

ACADEMIA nakladatelství ČSAV, Vodičkova 40, 112 29 Praha 1 - Nové Město

Tiskne / Printed by

Polygrafia, závod 6 - Prometheus, tř. Rudé armády 171, 182 00 Praha 8

Rozšiřuje PNS. Informace o předplatném podá a objednávky přijímá každá administrace PNS, pošta, doručovatel a PNS-ÚED Praha, ACT, Kafkova 19, 160 00 Praha 6, PNS-ÚED Praha, závod 02, Obránců míru č. 2, 656 07 Brno, PNS-ÚED Praha, závod 03, 28. října 206, 709 90 Ostrava 9. Objednávky do zahraničí vyřizuje PNS — ústřední expedice a dovoz tisku Praha, administrace vývozu tisku, H. Píky 26, 160 00 Praha 6.

Návštěvní dny: středa 7,00—15,00 hodin,

pátek 7,00—13,00 hodin.

Cena 1 čísla Kčs 20,—, roční předplatné (12 čísel) Kčs 240,— (Tyto cena jsou platné pouze pro Československo).

Orders from Albania, Bulgaria, China, Cuba, Hungary, Mongolia, North Korea, Poland, Rumania, U.S.S.R., Vietnam and Yugoslavia should be placed with ARTIA, Ve Smečkách 30, 111 27 Praha 1, Czechoslovakia.

Distribution rights in the western countries: Kubon & Sagner, P. O. Box 34 01 08 D-8000 München 34, G.F.R.

POSTAVENIE EMISNEJ A ABSORPČNEJ ATÓMOVEJ SPEKTROCHÉMIE NA SLOVENSKU

MIKULÁŠ MATHERNY

*Katedra chémie, hutnícká fakulta, Vysoká škola technická,
Švermova 9, 043 85 Košice*

Došlo dňa 19. IX. 1990

Zrod atómovej emisnej spektrochémie na Slovensku sa začal v roku 1942 v Považských strojárňach akc. spol. v Považskej Bystrici. Vtedy pod vedením Ing. M. Brzobohatého, pozdejšieho profesora Hutníckej fakulty Vysokej školy technickej v Košiciach, bol do tohoto závodu dodaný prvý emisný strednodisperzný spektrograf Q-24 C. Zeiss-Jena. Pracovali na ňom RNDr. Ján Kaloč, CSc. a dr. Ing. Ferdinand Králik, CSc. Menovaný je súčasne aj autorom prvej slovenskej spektrografickej publikácie, ktorá bola uverejnená v Chemických zvestiach. Títo metalurgovia za krátku dobu zvládli problematiku kvantitatívnej spektrálnej analýzy, menovite stanovovanie vedľajších komponentov ľahkých zliatin (Al, Al + Mg a pod.). Súčasne v tom istom období bol dodaný na Katedru mineralógie SVŠT v Bratislave monochromátor pre viditeľnú oblasť s vymeniteľnými výbojkami pre presné optické merania s definovanými vlnovými dĺžkami.

Ďalším výrazným impulzom bola dodávka UNRA. V roku 1946 boli dodané dva autokolimačné spektrogrfy A. Hilger — London, jeden vtedajšiemu Slovenskému geologickému ústavu a druhý Výskumnému ústavu Dynamit-Nobel tiež do Bratislavy. Najvýraznejšie sa uplatnil prístroj, ktorý sa ešte i teraz využíva na Geologickom ústave Dionýza Štúra v Bratislave. Tu vykonal dr. Gejza Kupčo, CSc. priekopnícku prácu, lebo vo veľmi rýchlom tempe rozvinul uplatnenie atómovej emisnej spektrochémie vo všetkých geologických disciplínach. Jeho zásluhou sa uskutočnili na Slovensku prvé kvantitatívne spektrografické stanovenia. Všetci za ním prichádzajúci vtedy mladší spektroskopici mohli čerpať z jeho bohatých a všestranných skúseností. Ďalším pracoviskom, ktorý bol vybavený v roku 1951 autokolimačným spektrografom, bol Výskumný ústav kábelov a izolantov v Bratislave (dr. E. Weisová).

Rozvoj emisnej atómovej spektrochémie v rokoch 1953 až 1960 sa viaže na dve pracoviská: na Katedru mineralógie a kryštalografie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského a na Ústav anorganickej chémie SAV v Bratislave. Tieto pracoviská boli v r. 1953—59 vybavené strednodisperznými spektrografmi ISP-22 resp. QU-24 s vtedajším „kompletným“ vybavením, to znamená, spektroprojektorom, mikrodensitometrom a jednoduchšími oblúkovými a iskrovými generátormi. Výsledky týchto dvoch pracovísk boli výrazne podporené i skutočnosťou zavedenia výroby spektrálne čistých grafitových materiálov v n. p. Elektrokarbon-Topoľčany a poz-

lejšie i výroby predom tvárnených elektród. Na zavedení výroby čistých uhlíkových materiálov sa výrazne podieľal Ing. Štefan Meluš, CSc., pracovník Elektrokarbonu, n.p., ktorý aj dodnes patronuje túto výrobu a stará sa o jej inováciu. Obe vyššieuvälené pracoviská poskytli v rokoch 1953 až 1960 príslušnú teoretickú a experimentálnu pomoc Elektrokarbonu, n.p. Topoľčany.

Na katedre mineralógie sa výskum zmeral prv na zvládnutie prospekčných metód. Na tomto pracovisku sa zaviedla prvýkrát na Slovensku semikvantitatívna vyhodnocovacia metóda za pomoci s.p.d. škály a pozdejšie i tzv. izomelánová metóda. Tieto metódy potom uviedol dr. I. Matula, CSc. v analytických laboratóriách Geologického prieskumu n.p. v Spišskej Novej Vsi. Pozdejšie sa na katedre mineralógie i kryštalografie začali paralelne vyvíjať kvantitatívne metódy, a to ako práškov tak aj roztokov. Výskumné práce sa zamerali na rudné vzorky a na silikátové horniny. Súbežne s rozvojom semikvantitatívnych metód sa vyvíjali i exaktné vyhodnocovania, založené na konzekventnej kalibrácii fotografických emulzií.

Na Ústave anorganickej chémie SAV pod vedením Ing. E. Plšku, DrSc. sa výskum prv zameral na semikvantitatívnu analýzu čistých kovov, používaných na kalibráciu meročlánkov. Súčasne vznikali i práce zamerané na kalibráciu zrkadlových monochromátorov. Ďalší súbor prác bol venovaný problematike transportu práškov do čírych budenia ako i komplexnej problematike sledovania vyparovacích procesov pri udení emisných spektier rôznymi typmi budení. Významné boli i práce venované problematike homológie analytických dvojíc spektrálnych čiar. Navyiac sa sledovali i farebnosti technických sintrovaných materiálov metódou trichromatických koordinát. Na tomto pracovisku sa súčasne začalo aj so školením aspirantov pre celú oblasť spektroskopie.

Súčasne s rozvojom týchto dvoch pracovísk s výrazným zameraním na základný výskum, začali sa vybavovať i priemyslové laboratória spektrografickou a pozdejšie spektrometrickou technikou. Započalo sa s budovaním komplexných spektrografických a atómovo-absorpčných priemyslových laboratórií na Geologickom prieskume, n.p. v Spišskej Novej Vsi a Turčianskych Tepliciach, vo Ferozliatinárskych závodoch, n.p. v Istebnom, v Rudných baniach n.p. Rudňany, B. Bystrica a B. Štiavica, v Ústave výskumu rúd v Bratislave.

Vyvrcholením tejto etapy vývoja atómovej spektrochémie na Slovensku bolo usporiadanie II. československého spektrografického kongresu v Tatranskej Lomnici – 10. októbra 1959. Tohto podujatia sa zúčastnilo 160 účastníkov z ČSSR a 76 zahraničia (37 MLR, 27 PLR, 7 NDR, 2 NSR, 1 Francúzsko, 1 Taliansko, 1 Japonsko). Práca kongresu sa delila už do dvoch sekcií: atómovej spektrochémie molekulevej spektroskopie. Odznelo celkové 82 referátov, z toho 39 od zahraničných účastníkov. Výsledky tohoto kongresu, ktoré boli publikované v samostatnom zborníku (Acta Geol.-Geograp. Univ. Commeniana, Geologica No 6 – 1969) boli veľmi pozitívne hodnotené zahraničnou odbornou tlačou (Wiadomosci Chemiczne, PR; Applied Spectroscopy, USA; Öster. Chem. Z., Wien, Rakúsko a Spectrochim. Acta). V záverečnej rezolúcii sa konštatovalo, že sa výrazne zvýšilo uplatnenie

spektroskopických metód nielen vo výskume ale i v priemysle, hlavne v hutníckych závodoch; pre ďalší rozvoj je nutné zriadiť „Spektroskopickú komisiu pri ČSAV“, zreformovať a rozšíriť tematickú prácu čsl. spektroskopikov. Záverom účastníci doporučili, aby sa v dvojročných intervaloch usporadúvali spoločné spektroskopické konferencie ľudovodemokratických štátov a ZSSR.

V priemyselnom meradle bolo vytvorenie spektrometrických laboratórií vo VSŽ; n.p. v Košiciach výrazným krokom dopredu. Laboratória boli vybavené Hilgerovými spektrometrami. Podobne i zavedenie spektrometrickej analýzy v ZSNP, n.p. Žiar nad Hronom (Spectrolecteur-Cameca) znamenalo v oblasti analýzy ľahkých kovov (Al, Al + Mg) značný krok vpred.

Po roku 1960 sa vývoj smeroval a diferencoval ďalej. Prechodom prof. Ing. Mikuláša Matherného, DrSc. na VŠT do Košíc a jeho ustanovením v r. 1961 za vedúceho katedry chémie HF VŠT sa vytvorili nové perspektívy pre základný výskum v tejto disciplíne. Postupne sa vybudovalo spektroskopické pracovisko, ktoré vlastnilo jeden mriežkový spektrograf PGS-2, jeden trojhranový sklenený spektrograf DPS, oba od C. Zeiss-Jena, jeden autokolimačný spektrograf KSA-1 a jeden strednodisperzný spektrograf ISP-22 s príslušnými zdrojmi budenia. Ťažiskovým smerom boli z hľadiska matrixov nerudné a rudné nerastné suroviny a ich technické produkty (tzv. žiaruvzdorné materiály na báze MgO), ako aj problematika spektrochemickej analýzy výrazne rozdielnych silikátových hornín. Z tematického hľadiska bol výskum v prvom rade zameraný na konzekventné uplatnenie chemometrických metód pri komplexnom procese vyhodnocovania. Z metodického hľadiska riešili sa problémy optimalizácie rôznych foriem roztokových metód a overenie ich výkonnosti ako i optimalizovanie analytických metód práškových nevodivých materiálov za pomoci celého radu rozdielnych experimentálnych techník pre uvádzanie matrixov do plazmy prevažne oblúka striedavého prúdu. Od roku 1967 sa započalo na tejto katedre i s vedeckou výchovou formou interných a externých aspirantúr, lebo prof. Matherný sa stal externým školiteľom Chemicko-technologickej fakulty SVŠT.

Školenie aspirantov, doktorantov (RNDr.), diplomantov ako aj ostatných pracovníkov z oblasti spektrochémie výrazne ovplyvnila kniha prof. Ing. E. Plšku, DrSc.: *Praktické základy optických metód v chémii* a preklad Ing. K. Marcinka, CSc. knihy prof. dr. R. Hermanna: *Flammenphotometrie*. Boli to vlastne prvé slovensky písané monografie o spektroskopii a jej praktickej aplikácii.

Analytické oddelenie Geologického ústavu PF-UK v Bratislave usporiadalo v rokoch 1966 až 1973 tri špeciálne zamerané spektrografické konferencie. Ich materiály boli publikované v periodiku Acta Geol.-Geograph. Univ. Commeniana, Bratislava, Geologica Nr. 15 (1968) a v monotematickom zborníku „Symposium o metodách stanovenia nízkych koncentrácií prvkov v nerastných surovinách“, Vydav. Univ. Komenského, Bratislava, 1971. Tieto podujatia boli koncipované v celoštátnom meradle a zahrňovali čiastočne i analytickú molekulevej spektrometriu. Tým podporili všestranný rozvoj stopovej analýzy. K úrovni týchto podujatí prispeli závažnou mierou i zahraniční účastníci.

V roku 1969 katedra chémie HF-VŠT v snahe podporiť odbornú skupinu analýzy nevodivých materiálov ČSSR, založenú dnes už nebohým dr. J. Litomyským, zorganizovala I. výberový seminár atómovej spektrochémie. Výberový charakter seminára a zameranie na cieľavedomé obmeňovanie tématicky, ktorý zahrnuje nasledovné témy: uplatnenie matematickej štatistiky a výpočtových metód (chemometria) pri hodnotení spektrochemických procesov kalibrácie a finálneho vyhodnotenia výsledkov; výskum charakteru a eliminácie matrixefektov; sledovanie a interpretovanie vyparovacích procesov ako i kritické zhodnotenie celého radu konkrétnych novonavrhaných spektrochemických analytických metód. Na formovaní odbornej náplne a vytvorení vzajnej konštruktívnej kritickej atmosféry sa výraznou mierou zúčastnil práve profesor Plška. Dlhoročná existencia tohoto diskusného fóra mimoriadne urýchlila výchovu mladších pracovníkov oboch partnerských pracovísk, lebo práve tu dostali dostatočný ale i nutný intimný priestor pre prezentovanie svojich prvotín. Tieto diskusie podstatnou mierou prispeli k zvýšeniu ich odbornej úrovne, čo sa nakoniec prejavilo v úrovni príslušných kandidátskych a doktorských prác. Keďže tieto semináre sa poriadajú i v súčasnosti, ich podporný a konštruktívny charakter pretrváva a bude i v budúcnosti posilovať odborný rast spektrochemikov na Slovensku i v ČSFR. Ďalším pozitívnym rysom je skutočnosť, že aspiranti oboch pracovísk ako i ďalší externí pracovníci z celej ČSFR radi vyhľadávajú toto podujatie práve pre jeho tvorivý a monotematický charakter.

Významná bola i prognostická činnosť. Tieto práce sa prv riešili v rámci Spektroskopicko-komisie ČSAV a po založení Československej spektroskopicko-komisie pri ČSAV sa preniesli do tejto spoločnosti a nakoniec i do prognostickej komisie ČSAV a Kolégia chémie SAV a ČSAV. Samotná činnosť umožnila upresniť všeobecné problémy a ťažiská výskumných smerov atómovej spektrochémie a aktualizovať toto rozmerovo štátneho plánu základného výskumu. Pokiaľ bol v ŠPZV samostatný výskumný smer (RSS) analytickej chémie, podieľali sa pracovníci oboch pracovísk v pravidelných formách na práci tejto rady. Žiaľ, v súčasnej dobe sa nedarí vytvoriť akýkoľvek smer, čo výrazne ochudobňuje našu vedeckú tvorbu nielen v oblasti spektrochémie, ale i v celkovej oblasti analytickej chémie.

Prechodom prof. Ing. E. Plška, DrSc. na Geologický ústav UK v Bratislave v r. 1970 a jeho menovanie za vedúceho analytickej oddelenia tohoto pracoviska ďalej rozšírilo bázu základného výskumu v oblasti atómovej spektrochémie. Vyšším číňinnosť spektrochemikov na Slovensku v 60- až 80-tych rokoch boli iaceré akcie s medzinárodnou účasťou.

Katedra analytickej chémie HF-VŠT usporiadala už v roku 1967 „Letnú školu misnej spektrochémie“. Táto akcia sa usporiadala v priamej návaznosti na XIV. Colloquium Spectroscopicum Internationale, ktoré sa konalo v Debrecene v Maďarsku. Predmetom jednania bolo budenie emisných spektier vo všetkých konvenčných ale i nekonvenčných zdrojoch žiarenia ako i interpretácia budiacich procesov vo vzťahu k dôkazovschopnosti a presnosti stanovení. Účasť 17 pozvaných popredných zahraničných odborníkov z Juhoslávie, Maďarska, Nemecka, Rakúska a Poľska,

výrazne pozdvihla odbornú úroveň podujatia, ktorého sa zúčastnili 77 spektroskopikov.

Ďalšou akciou s medzinárodnou účasťou bolo usporiadanie II. spektrochemického sympozia v r. 1975. Táto akcia bola zamerná na problematiku uplatnenia číslicových počítačov a programového vyhodnocovania v celej oblasti atómovej spektrochémie. Tejto akcie na pozvanie Slovenskej akadémie vied sa zúčastnili 6 zahraniční spektroskopici z Maďarska, Nemecka, Poľska. Celkový počet účastníkov bol 68.

Analytické oddelenie Geologického ústavu Univerzity Komenského pod vedením Prof. Ing. E. Plška, DrSc., z pomoci Domu techniky ČSVTS v Žiline a novozaloženej Československej spektroskopicko-komisie pri ČSAV, usporiadali v r. 1969 IV. československú spektroskopickú konferenciu na Štrbskom plese. Počet účastníkov bol 220, žiaľ účasť zahraničných hostí, vzhľadom na politickú situáciu, bol minimálny. Kladom podujatia bolo, že sa práve na tejto konferencii ustálili odborné skupiny, zamerané na lokálnu analýzu, fluorescenčné metódy, hmotnostnú a elektronovú spektroskopiu.

Osemdesiate roky našli už slovenskú spektrochémiu značne pripravenú. Túto skutočnosť potvrdzuje i úroveň VI. československej spektroskopicko-konferencie v Nitre v roku 1980. Celkovo bolo do roku 1980 vyškolených na Slovensku 16 kandidátov vied, ktorí pôsobili nielen na vysokých školách a ústavoch Akadémie, ale i v priemysle. Ťažiskom ich práce vedľa roztokovej spektrochémie bola i spektrografia práškových nevodivých materiálov a v nie malej miere i chemometrický výskum, a to v komplexnom vzťahu k procesu vyhodnocovania a interpretácie emisných ale i absorpčných spektier. Tieto práce sú dobre známe aj našim mladším pracovníkom, lebo boli postupne odprednášané na československých spektroskopických konferenciách v Nitre a Českých Budějoviciach.

Obdobie po roku 1980 je už poznačené výrazne menším objemom finančných zdrojov na inováciu. Spektrálne laboratóriá VSŽ v Košiciach a ZŤS v Považskej Bystrici boli ešte vybavené radom spektrometrov (ICP) a aj spektrometrami pre X-lúče s príslušnými automatickými vyhodnocovacími jednotkami. Z hľadiska analýzy práškových materiálov bolo postupné budovanie spektrometrických laboratórií v Geologickom prieskume Spišská Nová Ves zásadným prielomom (Ing. I. Hric, CSc., Ing. L. Blahut, CSc., Ing. E. Feriančík, CSc.). Vytvorilo sa tu špičkové pracovisko, ktoré okrem prvkovej analýzy za pomoci ARL-spektrometrov, je v stave riešiť i fázovú a termickú analýzu a tým vytvárať komplexnú odpoveď na formulované spoločenské objednávky. Vysokoškolské pracoviská na PF-UK a Chemickotechnologickej fakulte SVŠT v Bratislave boli vybavené kompletnými ICP-spektrometrami. Podobne čiastočne sa inovovali i niektoré ďalšie pracoviská novými modelmi atómovo-absorpčných spektrometrov, včítane zariadení pre elektrotermickú atomizáciu. Výraznú pomoc poskytla pritom Vysoká škola chemickotechnologická v Prahe tým, že v ich realizačných strediskách sa zahájila výroba prístrojov WETA-82 a TMA-254, ktoré boli dodané i na viaceré pracoviská na Slovensku.

Z hľadiska bádateľského výskumu na začiatku sa činnosť zamerala na problémy kalibrácie a súčasne i postupné zlepšovanie dôkazuschopnosti. Tu sa ešte stále pociťuje značný nedostatok atestovaných etalonov. Z tohoto dôvodu vypracované teoretické riešenia správnosti analytických postupov ešte čakajú na svoje všestranné aplikovanie.

Ďalšie výskumy sa zamerali na sledovanie matrixefektov a na tvorbu programov pre komplexné vyhodnocovanie. Na širšie uplatnenie spektrometrie s ICP a DCP zdrojmi veľmi priaznivo vplývali periodicky sa opakujúce sympóziá, organizované prof. Ing. E. Piškom, DrSc. Týchto sympózií (1986 – Ban. Štiavnica, 1988 – Stará Turá, 1990 – Smolenice) sa však zúčastňujú pracovníci z celej ČSFR a čiastočne i prominentní spektroskopici zo zahraničia.

Záver

Záverom možno konštatovať, že rozvoj atómovej spektroskopie na Slovensku vykazuje dve maximá. Prvé maximum (1955–1965) sa vyznačuje intenzívnym vybavením pracovísk spektrálnymi prístrojmi s fotografickou registráciou (ISP-22, KSA-1, Q-24, PGS-2), včítané periférnych zariadení. Toto imponujúce maximum je pochopiteľné, keď sa štartovalo skoro z nulovej hladiny. Po roku 1965 sa objavuje požiadavka na prístroje s fotoelektrickou registráciou, prv v oblasti AAS a o niečo pozdejšie i v oblasti AES. Splnenie tejto analytickej požiadavky však narazilo na devízové ťažkosti, keď C. Zeiss-Jena – jediný výrazný dodávateľ za zmeniteľné ruble – nevyvinul v týchto rokoch prístroj s fotoelektrickou registráciou. Zadávanie prístrojov z oblasti konvertibilných mien bolo stále problematické a preto druhé maximum (1970–1985) je podstatne menej výrazné ako prvé.

Perspektívy po roku 1990 možno zatiaľ len jednostranne odhadnúť. Budú to požiadavky na prístroje typu FANES, ICP a DCP v oblasti emisnej a v oblasti absorpčnej, hlavne prístroje s dokonalejšou korekciou na nešpecifickú absorbanciu pozadia.

M. Matherný (*Department of Chemistry, Faculty of Metallurgy, Technical University, Košice*);
Position of Slovak Atomic Emission and Absorption Spectrochemistry.

The atomic emission spectrochemistry started in the works „Považské strojárne“, Považská Bystrica in 1942. The UNRRA supply of two autocollimating spectrographs from A. Hilger, London to the Slovak Geological Institute and to the Research Institute Dynamit-Nobel in Bratislava in 1946 represented a further remarkable impulse in this field.

The development of the emission atomic spectrochemistry in the 1953 to 1960 period is connected with two institutes: Chair of Mineralogy and Crystallography at the Faculty of Sciences, Comenius University, and Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences, both in Bratislava. An important moment for the development of spectrochemistry was the start of specpur

graphite materials production in Elektrokarbon Topolčany later extended to the production of preformed electrodes. Industrial spectrometric laboratories were built in VSŽ Košice, ZSNP Žiar n/Hronom, Kovohuty Itebné and Geological Survey Spišská Nová Ves.

After 1960, new outlooks were formed for basic research work in this field by appointing Prof. M. Matherný, DrSc. to the post of head of the Chair of Chemistry at the Technical University in Košice as well as by the fact that Prof. E. Piško, DrSc. has occupied the post of the head of Analytical Division at the Geological Institute Comenius University in Bratislava since 1970.

In 1980-ies, the Slovak spectrochemistry was already highly developed. The research workers have been working not only at the universities and research institutes of the Academy but also in the industry.