

NA SPEKTROSKOPICKÚ
TÉMU**Niekoľko osobných spomienok
na počiatky využívania
spektroskopie na Slovensku**

Some personal remembrances on the beginnings of spectroscopy in Slovakia. There are no precise data about the beginning of analytical measurements on the territory of current Slovakia. However, the first university of technical character on the world, the Mining Academy, was founded in Banská Štiavnica in 1762, where the use of analytical techniques was launched in this region. The first spectroscopic laboratory in Slovakia was installed in the 1940's, followed by some others after the World War II. Notwithstanding the laborious and time consuming measurement techniques in those years, significant achievements were reached especially in atomic emission spectroscopy.

Prvé počiatky analyticko chemických snažení na území Slovenska nie je možné jednoznačne určiť. Súvisia totiž so vznikom pôvodnej banskej a hutníckej ako aj priemyselnej činnosti vo vtedajšom Hornom Uhorsku, ktorá bola podmienená už v stredoveku tradičnou ťažbou zlatých, strieborných, medených a železných rúd najmä v oblasti dnešného stredného Slovenska a viazaná najmä na mestá ako je Banská Štiavnica, Kremnica, Banská Bystrica, ale aj Nová Baňa, Pezinok, a ďalšie miesta ako Špania Dolina, Smolník, Dobšiná, Rožňava, Mlynky atď. Nie je preto náhoda, že vo svetovom meradle prvá vysoká škola technická špecializovaná na bansko-hutnícku činnosť vznikla na tomto území už v roku 1762 v Banskej Štiavnici.

Na to, aby bolo možné zistiť, koľko užitočného kovu sa dá získať z určitého množstva vyťaženej rudy zaviedlo sa vyjadrovanie obsa-

hu sledovanej zložky formou koncentrácie (dnes sa to volá pomer hmotností). Stanovenie koncentrácie ekonomicky zaujímavej zložky drahého kovu sa dialo pôvodne po jej oddelení pomocou starého, avšak podnes osvedčeného dokimastického postupu zahrňujúceho kupeláciu, najmä s využitím gravimetrických a až neskôr i objemových postupov.

Uvedené analyticko-chemické princípy sú síce z hľadiska metrologického (t.j. čo do presnosti a správnosti) vyhovujúce, avšak z hľadiska ekonomického mimoriadne náročné, čo kladie osobitné nároky na ich cenové parametre a dobu trvania analýzy. Pre uvedené dôvody sa hľadali možnosti náhrady týchto metód inými výkonnejšími analytickými postupmi, ktoré by zaisťovali požadované náročnejšie metrologické parametre ako dôkazuschopnosť, spoľahlivosť a šírku analyzovateľného koncentračného rozmedzia, ale najmä ekonomické parametre, ako je doba analýzy, jej cena, potreba chemikálií, kvalifikovaných pracovníkov a pod. Pritom sa stále viac vyžadovalo aj stanovenie obsahu i ďalších možných využiteľných (napr. olovo, zinok, antimón kobalt, ortuť), resp. rušiacich (napr. arzén, fosfor, síra, selén) prvkov popri prvkoch základných, tvoriacich hlavný záujem ťažby (zlato, striebro, meď a pod.).

Okrem uvedeného banko – hutníckeho komplexu sa s rozvojom chemického priemyslu (najmä ťažká anorganická chémia – kyselina sírová, superfosfát, avšak i stavebné materiály – vápno, cement, tehla, plynárenstvo, potravinársky priemysel a iné) v druhej polovici minulého storočia a začiatkom tohto storočia sa čím ďalej tým viac vynára potreba analyticko-chemickej charakterizácie a kontroly.

Uvedené úlohy už nebolo možné zvládnuť pomocou dovtedy používaných „klasických“ analytických postupov, a z toho dôvodu sa postupne pred polovicou nášho storočia začínajú v širšej miere uplatňovať nové princípy chemickej analýzy, založené najmä na elektrochemických a optických meraniach. Vzhľadom na svoju dobrú dôkazuschopnosť, mnohoprvkový charakter a spoľahlivosť získaných výsledkov sa v svetovom meradle dostávajú v tej dobe do popredia optické spektrálne metódy.

Prvé spektrálne analytické laboratórium na území Slovenska využívajúce optickú emisnú spektroskopiu, o ktorom mám informáciu, bolo zriadené v štyridsiatych rokoch v Považskej Bystrici v Považských strojárnach. Toto laboratórium vedené jedným z prvých absolventov Chemicko-technologickej fakulty SVŠT Ing. Ferdinandom Králikom sa s použitím strednodisperzného hranolového spektrografa venovalo najmä analýze farebných zliatin.

Širší systematický rozvoj spektrálnej analýzy u nás je možné zaznamenať po skončení druhej svetovej vojny. V tej dobe boli prakticky v jednom období na Slovensko zakúpené dva veľkodisperzné autokolimačné hranolové

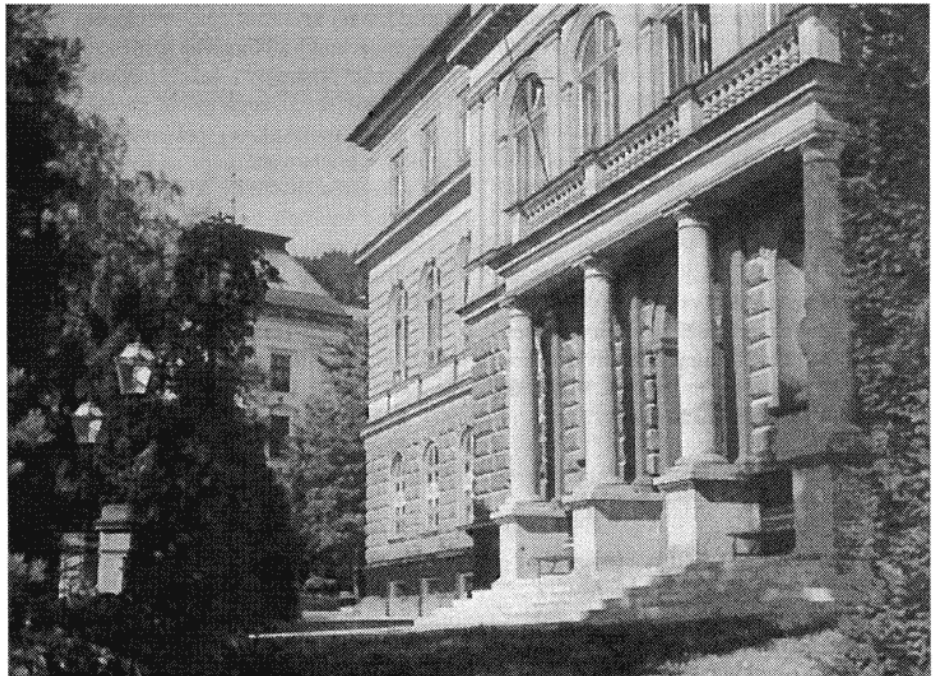
spektrogravy typu E-492 od firmy Hilger z Veľkej Británie umožňujúce prácu v ultrafialovej i viditeľnej oblasti spektra.

Je zaujímavé, že jeden z týchto prístrojov, ktorý bol vo Výskumnom ústave agrochemickej technológie v Bratislave, sa využíval najmä na meranie molekuloých ultrafialových absorpčných spektier insekticídov a herbicídov vyvíjaných na báze tiofosfátov a svojim zložením podobných známym nervovým bojovým chemickým látkam. Keďže som mal r. 1952 možnosť pracovať v tomto laboratóriu, ktoré vtedy viedol Ing. František Sokol, chcel by som aspoň v krátkosti naznačiť zložitost' používaného postupu.

K uvedenému spektrogravu dodaný Spekkerov spektrofotometer umožňoval

trvalo nasnímanie a vyhodnotenie jedného spektra prakticky jeden celý deň, snímanie a spracovanie fotografického záznamu sa robilo potom obyčajne popoludní a vyhodnotenie cez noc uschnutej fotografickej dosky na druhý deň doobeda. V porovnaní s týmto postupom je možné najlepšie ohodnotiť pokrok dosiahnutý pri meraní ultrafialových a viditeľných spektier za posledné polstoročie, keď dnes môžeme tieto spektrá získať s použitím spektrometrov využívajúcich sadu diód prakticky okamžite.

Druhý autokolimačný veľkodisperzný spektrograf firmy Hilger bol v tej dobe dodaný na Štátny geologický ústav (dnešný Geologický ústav Dionýza Štúra) v Bratislave, kde sa využíval a prakticky dodnes využíva (informá-



Budova bývalej Banskej akadémie v Banskej Štiavnici

rozdvojit žiarenie produkované elektrickou iskrou prebiehajúcou medzi dvoma železo-volfrámovými elektródami, pričom lúč prechádzajúci kyvetou naplnenou porovnávacím roztokom sa mechanicky, pomocou Aubertovej clony, zoslaboval od absorbancie nula do absorbancie dve. V každom kroku absorbancie odstupňovanej po desatinách sa snímalo spektrum žiarenia prechádzajúceho vzorkou a príslušne zoslabeného žiarenia prechádzajúceho porovnávacím roztokom. Na vyvolanóm, ustálenom, vypratom a vysušenom fotografickom zázname spektier oboch lúčov sa potom vizuálne pod projektorom hľadali vlnové dĺžky, pri ktorých bolo pre jednotlivé stupne zoslabenia porovnávacieho lúča rovnaké sčernenie. Ku vyhodnoteniu ultrafialového absorpčného spektra touto metódou bola potrebná dokonalá znalosť vlnových dĺžok spektrálnych čiar Fe a W, ako aj skúsenosť vo vizuálnom hodnotení rovnosti sčernenia. I tak

cia zrelá na záznam do Guinnessovej knihy rekordov!) na dôkaz a kvantitatívne stanovenie stopových prvkov v geologických materiáloch s budením spektier práškových vzoriek vyparených z kráteru grafitových elektród pôsobením elektrického oblúka jednosmerného prúdu. Dlhoročným vedúcim tohto spektrálneho laboratória bol RNDr. Gejza Kupčo, CSc., ktorý vypracoval rad kvantitatívnych spektrochemických postupov. Stal sa jedným z prvých odborníkov na Slovensku, a výrazným spôsobom sa zaslúžil o praktickú aplikáciu optickej emisnej spektroskopie v analytickej praxi. Tieto jeho zásluhy boli ocenené aj Československou spektroskopickou spoločnosťou udelením Medaily Jana Marca Marci z Kronlandu.

Ako vidno z uvedených dvoch príkladov využitia spektrogrfov, na Slovensku v tej dobe ešte neboli vyhranené zamerania osobitne na atómovú a osobitne na molekuloú spektroskopiu. Jednotliví pracovníci v oblasti

spektroskopie sa navyše venovali i ďalším analytickým postupom, čo podľa môjho názoru nebolo na škodu a myslím si, že podobný postup by bol vhodný i v súčasnosti pre našich začínajúcich analytikov. Z uvedených dôvodov sa i v ďalšej časti tohto prehľadu budem zameriavať na zavádzanie a rozvoj spektrálnych metód na Slovensku bez ohľadu na ich povahu.

V rámci projektu UNRRA (United Nations Relief and Rehabilitation Administration) sa okrem známych dodávok potravín a liekov doviezol na Slovensko koncom štyridsiatich rokov i prvý spektrometer pre infračervenú oblasť. Bol to výrobok dodnes známej firmy Perkin – Elmer, typ 12 C, ktorý bol v dôsledku rôznych politicko – administratívno – byrokratických riadení dlhú dobu nevhodne uložený v skladoch Bratislavského prístavu, ktoré boli v určitej dobe i zatopené. Vďaka mimoriadnemu osobnému úsilíu sa tento prístroj konečne dostal na Katedru fyzikálnej chémie CHTF SVŠT, kde bol pracne uvedený do prevádzky a zásluhou Prof.Dr.Ing. Alexandra Tkáča, DrSc. a akadémika Vojtecha Kellöho sa potom využíval pre výskum orientovaný na prax v elektrotechnickom, olejárskom, gumárskom priemysle. Pre porovnanie s dnešnou úrovňou si treba uvedomiť, že išlo o hranolový jednodúčový prístroj s NaCl optikou, ktorým bolo potrebné sekvenčne premerať najprv detektorovú spektrálnu odozvu žiarenia zdroja prechádzajúceho cez rozpúšťadlo a potom cez sledovaný roztok. Zo získaných dvoch závislostí sa po krokoch manuálne vypočítal priebeh absorpčného spektra, čo bola práca mimoriadne náročná a najmä zdĺhavá. Bol to však na Slovensku prakticky prvý spektrálny prístroj s fotoelektrickou detekciou (termočlánok), ak odhliadneme od jednoduchých prístrojov so svetelnými filtrami typu Langeho kolorimetra, resp. plameňového fotometra vyrábaného firmou Zeiss Jena, ktoré sa už nachádzali v tej dobe v niektorých laboratóriách, avšak vzhľadom na ich povahu a určenie neboli prístrojmi umožňujúcimi získavať spektrálne informácie v pravom zmysle. Napriek tomu som v polovici päťdesiatich rokov vykonal s použitím Pulfrichovho filtrového vizuálneho fotometra prvé merania spektra priepustnosti tzv. citritových žltých skiel zo zahraničných okuliarov určených pre šoférov, poľovníkov a pod. na zlepšenie kontrastu videnia za šera pre n. p. Meopta Bratislava, ktorá pripravovala ich výrobu.

Jediný spektrofotometer pracujúci so skleneným hranolom umožňujúcim monochromatizáciu viditeľného žiarenia, opatrený polarizačným zariadením na vizuálne vyhodnocovanie absorpčných spektier (bod po bode), tzv. spektrofotometer podľa Königa a Martensa, bol v tej dobe na Katedre fyziky Elektrotechnickej fakulty SVŠT v Bratislave, ktorú viedol Akademik Dionýz Ilkovič. Tento spektrofotometer bol starostlivo uložený vo vitríne a asistent, ktorý ho mal na starosti sa, ako sa nám vtedy zda-

lo, staral najmä o to, aby sa tento prístroj neopotreboval, takže bolo pomerne zložitá dostať sa k nemu a navyše, merania sa mohli vykonávať len na uvedenej katedre v dopredu dohodnutej vymedzenej dobe. Hoci bol prístroj prenosný a pomerne ľahký, nebolo možné si ho požičať za účelom nejakej systematickej dlhodobejšej výskumnej práce. Okrem toho bola práca s týmto prístrojom, najmä v krátkovlnnej oblasti viditeľného spektra vyčerpávajúca pre oči. Pritom bolo možné merať prakticky len od 425–430 nm a aj to len po dlhšej adaptácii oka v tmavej miestnosti, čo sa za daných podmienok technicky nedalo vôbec zrealizovať.

Z uvedených dôvodov sme sa v tej dobe spolu s Prof. Ing. Jánom Gažom, DrSc., čl. korešp. ČSAV podujali skonštruovať fotoelektrický spektrofotometer. Využili sme na to zrkadlový monochromátor firmy Carl Zeiss Jena pracujúci so skleneným hranolom vo Wadsworthovom usporiadaní a ako detektor seľenový hradlový fotočlánok napojený na zrkadlový galvanometer používaný v plameňovom fotometri. Prístroj bol jednodúčový, vybavený termostatovateľnou kyvetovou jednotkou a v polovici päťdesiatich rokov nám urobil nenahraditeľné služby pri spektrálnom výskume komplexných zlúčenín. Pokúšali sme sa rozšíriť možnosť jeho využitia i na ultrafialovú oblasť spektra. Aj napriek tomu, že sme mali potrebný kremenný hranol a fotónku citlivú pre túto oblasť sme boli schopní získať, naše snahy stroskotali na neschopnosti zaobstaráť vodíkovú výbojku, potrebnú ako zdroj ultrafialového žiarenia. Prvý fotoelektrický spektrofotometer umožňujúci meranie v ultrafialovej oblasti spektra využívajúci kremenný hranolový monochromátor Littrowovho typu (SF–4 sovietskej výroby) sa dostal na Katedru anorganickej chémie CHTF SVŠT v Bratislave až koncom päťdesiatich, resp. začiatkom šesťdesiatich rokov. Krátko po tom Ústav anorganickej chémie SAV v Bratislave, kde som vtedy pracoval, zakúpil v tej dobe špičkový mriežkový spektrofotometer CF–4 od firmy Optica Milano umožňujúci merania v ultrafialovej i viditeľnej oblasti spektra, a to nie len v absorpcii, ale i v emisii za použitia plameňového zdroja, pričom bolo možné i registrovanie spektier. Bol to prakticky prvý na Slovensku použitý mriežkový spektrálny prístroj. Okrem toho umožňoval i reflexné merania.

Okrem spomenutých zariadení bola tak v päťdesiatich rokoch fotografická fotometria prakticky jedinou cestou na získanie spektrálnych informácií o intenzite žiarenia, a to nielen v ultrafialovej, ale i viditeľnej oblasti. Platí to tak pre Ramanovu spektroskopiu (na Slovensku prvé snahy v tomto smere vykonal RNDr.Eva Veisová vo Výskumnom ústave káblov a izolantov v Bratislave a Ing. Miroslav Písarčík, CSc. na Katedre fyzikálnej chémie CHTF SVŠT v Bratislave), ako i pre fluorescenčnú spektroskopiu - prvé fluorescenčné spektra (kyselina chromotropová) sme zmerali

na Ústave anorganickej chémie SAV v Bratislave spolu s Doc.Dr.Ing. Miroslavom Liškom, CSc. pomocou fotografickej detekcie a trojhranolového skleneného spektrografu sovietskej produkcie typu ISP–51 s použitím kalibrácie umožnenej ciachovaním viacstupňovým filtrom a normovaním hodnoty intenzity porovnaním s fluorescenciou síranu chinína.

Taktiež v oblasti atómovej emisnej spektrálnej analýzy sa v tej dobe využívala výlučne fotografická detekcia. Možnosť získať strednodisperzné kremenné hranolové spektrografy v prvej polovici 50-tych rokov podnietila rozvoj v tejto oblasti. Takýto spektrograf sovietskej výroby typu ISP–22 sa v priemyselnej oblasti využíval vďaka aktivite Ing. Ondreja Baláza v Kovohutách Istebné. V tomto laboratóriu som mal v r. 1953 možnosť pracovať. Na základe prác Bujanova, prevzatých zo sovietskej literatúry, som sa vtedy ako začínajúci analytik bezvýsledne pokúšal zreprodukovať analýzu trosiek z výroby ferozliatin pretahovaním práškovej vzorky nanesej na niklovej podložke cez elektrický oblúk. Trvalo mi to v ďalšej výskumnej činnosti niekoľko desiatročí, kým som i na základe štúdia i ďalších postupov priameho vnášania práškových vzoriek do elektrického výboja (presypka, presypové elektródy, vdúvanie, rmuty a pod.) dospel k presvedčeniu, že nie všetko čo je publikované sa dá zreprodukovať a analyticky využiť. Spektroskopické laboratórium v n.p. Kovohuty Istebné v nasledujúcom období viedla Doc.Ing.M. Vačková, CSc. a Ing.Ondrej Švehla, CSc., ktorí sa zaslúžili o pozdviženie spektroskopie na úroveň spoľahlivej analytickej kontroly v nie ľahkých prevádzkových podmienkach.

S podobným experimentálnym vybavením, so strednodisperzným hranolovým spektrografom ISP–22 začal svoju vedeckú kariéru i Prof.Ing.Mikuláš Mathemy, DrSc. na Katedre mineralógie a kryštalografie vtedajšej Geologicko – geografickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave, ktorý u nás ako prvý zaviedol kvantitatívnu analýzu stopových obsahov prvkov v mineráloch a horninách, založenú na serióznej podloženej fotografickej fotometrii. Prakticky v tej istej dobe t.j. v prvej polovici päťdesiatich rokov, som na Ústave anorganickej chémie SAV v Bratislave začal s vývojom, hodnotením a aplikáciou kvantitatívnych spektrochemických postupov s použitím strednodisperzného kremenného spektrografu Q–24 firmy Carl Zeiss Jena, so zameraním na analýzu žiaruvzdorných materiálov na báze magnezitu, ako aj na niektoré základné problémy budenia spektier elektricky nevodivých materiálov.

Pre lepšie pochopenie celkovej situácie, v ktorej sa u nás realizovali prvé aplikácie spektrálnych analytických metód je potrebné uvedomiť si nielen už uvádzaný nedostatok potrebných zariadení, ale i spotrebného materiálu. V tomto smere treba oceniť najmä prístup

n.p. Kablo Topoľčany, kde si pomerne skoro uvedomili potrebu riešenia tejto situácie, keď prakticky všetko bolo treba riešiť dovozom a jeho realizácia bola v tej dobe, ale i neskôr, dlhodobo zložitá a obmedzená. V spomenutom podniku začali s vývojom a výrobou spektrálne čistých uhlíkových elektród, ktorých spotreba pomerne rýchlo stúpala. Po prvých predbežných pokusoch sa tejto problematike ujal Ing. Štefan Meluš, CSc. Na základe systematického dlhodobého vývoja, podloženého fundovanými odbornými znalosťami, sa naši spektroskopici dostali k uhlíkovým elektródam v potrebnom sortimente a kvalite zodpovedajúcej i náročným požiadavkám, pričom nemalý význam mala i tá skutočnosť, že boli domácej proveniencie. Škoda, že tento príklad nebol širšie nasledovaný, pretože prakticky všetky ostatné potreby, ako fotografický materiál, drobné príslušenstvo, čisté chemikálie, náhradné súčiastky atď, sa museli i naďalej riešiť nepružným a najmä zdĺhavým dovozom.

Ďalšia brzda rozvoja našej spektroskopie tkvela i v nedostatočnej pozornosti venovanej tejto oblasti pri výučbe na našich odborných i vysokých školách a v prakticky úplnej absencii domácej odbornej literatúry, ktorá by informovala slovenské odborné kruhy o princípoch a možnostiach využitia spektrálnych metód. Túto situáciu sme sa snažili prelomiť prvým cyklom informačných článkov o spektrálnej analýze (základy, optická atómová a molekulová absorpčná spektroskopía), ktorú sme spolu s Doc. Ing. K. Matiašovským, DrSc. publikovali v r. 1954 v časopise *Technická práca*. Ja som prispel článkami o pokrokoch v emisnej spektrálnej analýze, resp. o nových sovietskych mriežkových spektrálnych prístrojoch a pod., ktoré boli publikované koncom päťdesiatych rokov. V tejto dobe sa začali z iniciatívy Prof. Ing. M. Matherného, DrSc. organizovať i kurzy spektrálnej analýzy pre stredné a vysokoškolské kádre. Vyvrcholením týchto snáh, vedúcich ku etablovaniu spektroskopie v našej vede, bolo zorganizovanie úspešnej spektroskopicko-konferencie s bohatou zahraničnou účasťou v r. 1959 v Tatranskej Lomnici. O úspech podujatia sa zaslúžil najmä Prof. Ing. M. Matherný, DrCs., s ktorým som pritom spolupracoval i ja.

Prakticky až v šesťdesiatych rokoch dochádza u nás v spektroskopii ku výraznejšej špecializácii pracovníkov, čo potom viedlo - podmienené zlepšenými možnosťami získania novších progresívnych spektrálnych prístrojov - ku vytvoreniu viacerých škôl charakterizovaných svojim špecializovaným výskumným a aplikácnym zameraním na najnovšie trendy vývoja týchto výkonných postupov, a tým k dnešnému, v mnohých prípadoch i medzinárodne vysoko cenenému, postaveniu našej spektroskopie v teórii i praxi. Tento ďalší dynamický rozvoj, nasledujúci po skromných začiatkoch, si však vyžaduje osobitné zhodnotenie, ktoré však presahuje zámer i rozsah tohto prehľadu.

Vzhľadom na to, že som sa snažil v tejto práci podať najmä osobné spomienky na pomerne dávno minulé doby, je možné, že mi, nie však úmyselne, vypadli niektoré okolnosti, ktoré by si tiež zaslúžili pozornosť, poprípade že niektoré údaje nie sú dokonalé a presné. Taktiež je možné, že som pri niektorej spomínanej osobe neuviedol správne a kompletne jej tituly a vedecké hodnosti, i keď som v tomto smere uvádzal súčasný stav a nie tituly, ktorými spomínaní odborníci oplývali v dobe, o ktorej som hovoril. Prosím o prepáčenie týchto nedostatkov v nádeji, že tento prehľad pripomenie čo-to starším pracovníkom a mladším ukáže niektoré problémy, s ktorými sme sa museli vyrovnávať, aby oni dnes mohli prispievať ku ďalšiemu rozvoju spektroskopie, a to nielen na Slovensku, ale aj v širšom meradle.

Prof. Ing. Eduard Plško, DrSc.