

## NOVÁ METODA ANALÝZY PLYNŮ UVOLNĚNÝCH TERMICKÝM ROZKLADEM (EGA)

ALEŠ KOLLER

*Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky  
Pospíšilova 281, 500 64 Hradec Králové*

Došlo 13. 1. 1983

*Byla sestavena aparatura na termickou analýzu plynů vznikajících rozkladem pevných látek. Indikace se provádí čidlem z pevného zirkoničitého elektrolytu. Je možné určit v uvolňovaných plynech kyslík, spalitelné látky, H<sub>2</sub>O a kyselé plyny. Metoda je dokumentována rozbořem oxidu stříbra, kaolínu, bentonitu, hydrozidu hlinitého, sádry, uhličitánu hořečnatého, dolomitu, hnědého a černého uhlí.*

### ÚVOD

Při zahřívání pevných látek se často uvolňují různé plynné sloučeniny a v některých případech zas nastává naopak vázání plynné složky, např. kyslíku ze vzduchu. Teplota těchto reakcí, jejich tepelné zabarvení a celková hmotnost uvolněných nebo vázaných plynů se zjišťují klasickými metodami termické analýzy DTA a TG [1], které se používají pro posuzování kvality čtených keramických látek.

V poslední době se používá metod ke zjišťování uvolněných plynů, které někdy dovolují i jejich podrobnější rozbor. Metody spojené s indikací a analýzou uvolněných plynů lze rozdělit do dvou skupin. V jedné se pouze registruje množství rozkladem uvolněných plynů (Effluent gas detection — EGD), v druhé se tyto plyny kvalitativně i kvantitativně analyzují (Effluent gas analysis — EGA) [2]. V literatuře byla popsána řada metod jak EGD, tak i EGA, které pracují na základě změny tlaku v soustavě [3], se změnou tepelné vodivosti vznikajících plynů [4, 5], s detekcí infračervenou spektroskopii nebo použitím hmotové spektroskopie [6, 7]. Také k přístrojům Derivatograf firmy MÖM z Budapešti se dodává přidávané zařízení na plynovou automatickou titraci [8]. Plynné rozkladné produkty se převádějí do absorpční kapaliny, kde se sleduje potenciální rozdíl mezi dvěma elektrodami, který vzniká uváděním plynů. Tímto způsobem je možné provádět určování plynů obsahujících HCl, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SeO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> acidimetrickou titrací, po převodu CO na CO<sub>2</sub> i oxidu uhelnatého, halogenů fotometrickou titrací, vodní páry metodou K. Fischerovoa a SO<sub>2</sub> a SeO<sub>2</sub> titrací manganistanem draselným.

Pro analýzu plynů vznikajících termickým rozkladem jsme použili čidel zhotovených z kyslíkových pevných elektrolytů. Pevné elektrolyty se používají nyní již často ke zjišťování koncentrace kyslíku v plynných atmosférách anebo v roztavených kovech [9]. Stanovení se provádí metodou koncentračního galvanického článku, v němž na jedné straně pevného elektrolytu s elektrickou vodivostí kyslíkovými ionty je vyšetřované prostředí a na druhé srovnávací, které je tvořeno vzduchem nebo rovnovážným tlakem kyslíku směsi kov—oxid. Vyhodnocení se provádí na základě Nernstovy rovnice.

Pro analýzu plynů se používají čidla z pevných elektrolytů ve formě trubice, buď otevřených, jimiž proudí vyšetřovaný plyn a srovnávací prostředí se nachází vně trubice, anebo uzavřených, které jsou zasunuty do měřeného prostředí. Srov-

návací atmosféra je pak uvnitř trubice. V našem uspořádání jsme používali v analyzátoru průtočného čidla z elektrolytu na bázi  $ZrO_2$  substituovaného  $CaO$ . Vnější průměr trubice byl 6,5 mm, tloušťka stěny 1 mm. Elektrody byly platinové.

Čidel z kyslíkových pevných elektrolytů s kyslíkovou iontovou vodivostí lze použít i k určování koncentrace jiných plynů, např.  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , uhlovodíků atd., jestliže se vhodným způsobem uvedou do vztahu s kyslíkem obsaženým v jejich směsi.

Je to možné v tom případě, když uvedené plyny snižují obsah  $O_2$  přímou reakcí nebo zprostředkovaně. Jestliže se této metody použije k rozboru plynů vznikajících při ohřevu vzorků pevných látek, pak získáme novou variantu EGA.

#### PRINCIP METODY

Základem tohoto typu EGA je určování obsahu kyslíku v plynu, který se uvolňuje při plynulém zahřívání vzorků a je přenášen proudem nosného plynu (vzduchem, dusíkem, argonem) do čidla z pevného elektrolytu. Plyny vznikající při termickém rozkladu lze podle chemického chování zařadit do tří skupin:

- a) plyny zvyšující obsah kyslíku v nosném plynu,
- b) plyny snižující obsah kyslíku v nosném plynu,
- c) plyny, jejichž analyzovanou komponentu lze převést chemickou reakcí na typ a nebo b.

a) Některé látky při zahřívání uvolňují kyslík. Jsou to oxidy přecházející z vyšší valence na nižší, termicky nestabilní oxidy a peroxidy nebo sloučeniny s vysokým obsahem kyslíku, které mohou přejít na sloučeniny na kyslík chudší, jako např. persíraný apod. Stanovení uvolněného kyslíku je velice jednoduché. Inertní nosný plyn se vede přímo do čidla a indikuje se změna v obsahu  $O_2$ .

b) Při zahřívání vznikají někdy plyny, které reagují s kyslíkem obsaženým v nosném plynu. Do této skupiny náležejí uhlovodíky a jiné spalitelné organické látky, např. alkoholy, z anorganických látek sloučeniny typu  $NH_3$ ,  $H_2S$  a podobné. Při termickém uvolnění nastává reakce s  $O_2$  už přímo v rozkladné píece nebo až v čidle, které je zahřáto na teplotu  $750^\circ C$ , pokud je teplota rozkladu nižší než ta, při níž nastává oxidace. Oxidaci v čidle též napomáhá katalytický účinek platinových elektrod čidla. Rozdíl v obsahu kyslíku v nosném plynu před ohřátím vzorku a po ohřátí na teplotu rozkladu je v přímém vztahu k obsahu spalitelných látek. Jestliže jde o čisté látky, pak lze kvantitativně určit jejich obsah podle stechiometrických poměrů příslušných reakcí. Jde-li o směs spalitelných plynů, pak můžeme stanovit jen celkový obsah spalín. Pokud spalování neprobíhá kvantitativně, je nutné při analýze použít srovnávacích standardních vzorků.

c) Ve třetí skupině plynů jsou takové, které nereagují přímo s kyslíkem, jako např.  $CO_2$  nebo  $H_2O$ . Indikaci těchto látek lze provést tak, že před vstupem do analyzátoru kyslíku je necháme reagovat s vybranými sloučeninami, z nichž se uvolňují spalitelné látky, jejichž přítomnost v nosném plynu se pak určuje nejčastěji podle postupu uvedeného v odstavci b).

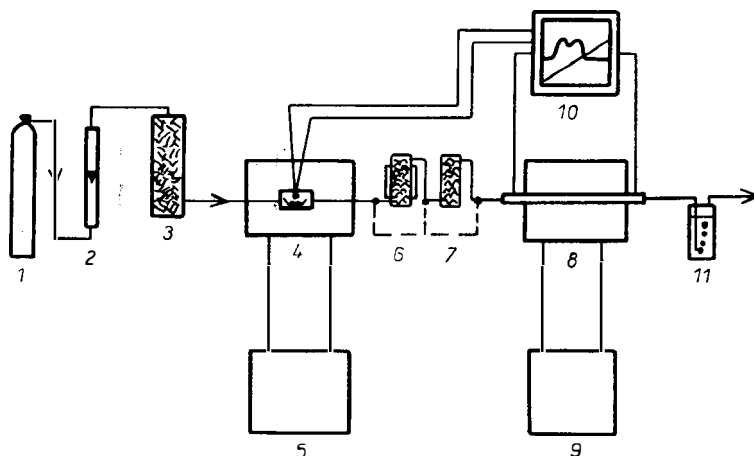
Vodní páru můžeme snadno stanovit tak, že plyn ji obsahující vedeme přes sloupec karbidu vápnicku nebo jiného materiálu (hydridy, organokovy, alk. kovy) uvolňujícího stykem s  $H_2O$  uhlovodík nebo vodík.  $CaC_2$  uvolňuje vodou ethin, který se snadno slučuje s  $O_2$  a tak se snižuje obsah kyslíku v nosném plynu.

Převod  $CO_2$  na ekvivalentní podíl spalitelného plynu lze provést tak, že jej necháme reagovat s alkáliemi uvolňujícími vodu, která se určuje tak, jak je uvedeno výše. Alkálie musí být dobře vysušeny, nemají být karbonizovány a během roz-

boru je vhodné je udržovat na vyšší teplotě. Pro analýzu  $\text{CO}_2$  jsme používali nátro-  
nové vápno, ale je možné použít i suchých alkalických hydroxidů. Obdobně lze  
stanovovat i další kyselé plyny, jako halogenovodíky,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  apod.

### POPIS ZAŘÍZENÍ

Schéma zařízení pro tento typ EGA je uvedeno na obr. 1. Pod číslem 1 je za-  
kreslena tlaková nádoba na nosný plyn, ale může být nahrazena i čerpadlem na  
vzduch. Průtok nosného plynu se měří průtokoměrem 2, není-li čerpadlo opatřeno  
jemnou regulací. Nosný plyn se vysouší ve věži 3 naplněné molekulovým sítem.



*Obr. 1. Schéma zařízení EGA s indikací čidlem z pevného keramického elektrolytu;  
1 — je tlaková nádoba s nosným plynem, 2 — průtokoměr, 3 — molekulové síto, 4 — rozkladná pec,  
5 — regulátor teploty, 6 — kolona s nátronovým vápnem, 7 — kolona s  $\text{CaC}_2$ , 8 — kyslíkový  
analyzátor, 9 — regulátor teploty, 10 — zapisovač, 11 — kapalínový uzávěr.*

Dalším článkem je rozkladná pícka 4, v níž se zahřívá vzorek za plynulého stoupání  
teploty řízené regulátorem 5. Rozkladné produkty se vedou buď přes kolony s ná-  
tronovým vápnem 6 nebo s  $\text{CaC}_2$  7 anebo přímo do průtočného čidla kyslíkového  
analyzátoru 8 z pevného zirkoničitého elektrolytu se srovnávacím prostředím  
tvořeným vzduchem. Čidlo je v pícce, která je udržována na konstantní teplotě  
regulátorem 9. Změna elektromotorického napětí čidla a průběh teploty v rozklad-  
né pícce jsou registrovány v zapisovači 10. Po průchodu analyzátozem odvádí  
se nosný plyn kapalínovým uzávěrem, 11.

Aparatura se musí konstruovat tak, aby se mohlo pracovat s velmi malým ob-  
jemem nosného plynu, a tím se dosáhlo vysoké citlivosti. V opačném případě křiv-  
ky znázorňující uvolňující se plynové složky jsou ploché. Optimální průtok nosného  
plynu byl v našem případě  $0,1 \text{ l min}^{-1}$ .

Citlivost EGA je závislá i na množství kyslíku v nosném plynu. Při rozkladu  
vzorku se uvolňuje jen určité množství látky (dané navázkou), která reaguje  
s kyslíkem. Relativní úbytek kyslíku z nosného plynu je vyšší, použije-li se např.  
místo vzduchu technický dusík nebo argon s obsahem kyslíku nižším než 0,1 obj. %.

Pak i malá množství uvolněných plynů vyvolávají změny v elektromotorickém napětí čidla.

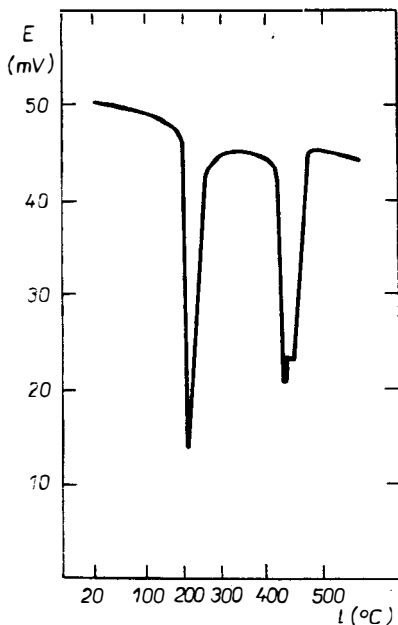
Při vhodné optimalizaci množství a proudění nosného plynu může být velikost navážky vzorku velmi malá ve srovnání s jinými typy termické analýzy. Pro většinu stanovení stačí navážka 0,1 g.

Průběh stoupání teploty v píce, kde se nachází analyzovaný vzorek, je dán velikostí aparatury, průtokem nosného plynu a charakterem analyzované látky. V našem případě, kdy se dosahovalo ostré odezvy, zvyšování teploty bylo 100 °C za 3 min.

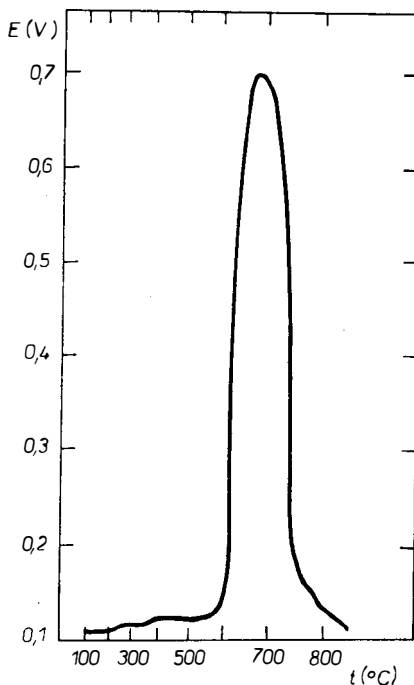
K posunutí maxim do vyšších teplot než odpovídá teplotám rozkladu přispívá dopravní zpoždění vznikající transportem uvolněného plynu do čidla. Je třeba, aby vzdálenost mezi rozkladnou píčkou a čidlem a objem plynu byly co nejmenší. V našem provedení objem plynu v reakčních kolonkách byl jen 3 cm a objem plynu nacházejícího se ve spojovacích trubicích byl pouze 6 cm. Zpoždění pak odpovídalo jen desetinám °C. Vliv na posun maxim mělo i nerovnoměrné zahřívání vzorků vlivem různé tepelné vodivosti látek.

### PŘÍKLADY POUŽITÍ EGA

Na připojených grafech jsou uvedeny výsledky analýzy některých látek, které charakterizují jednotlivé typy sloučenin uvedených pod body a, b, a c. Všechny křivky byly snímány za použití technického dusíku jako nosného plynu. Proto počátek většiny křivek je při napětí nad 100 mV, které indikovalo základní obsah



Obr. 2. EGA křivka oxidu stříbra (I, III) AgO.

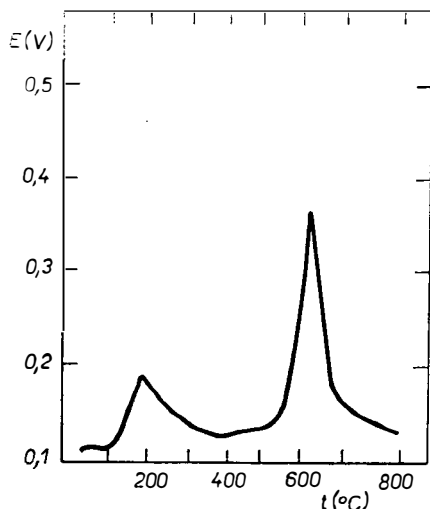


Obr. 3. EGA křivka kaolínu Sedlec.

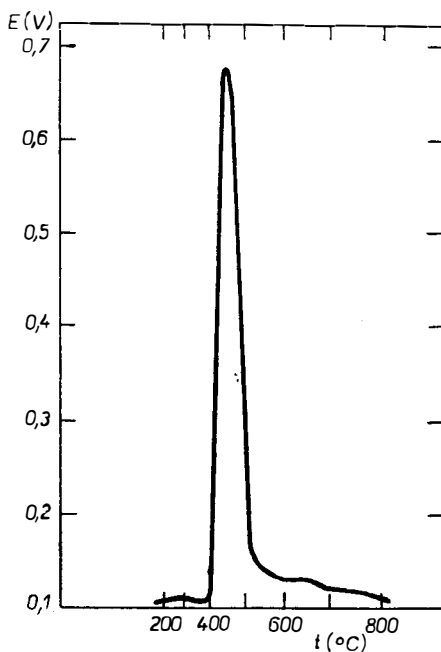
O<sub>2</sub> v dusíku. Teplota čidla v analyzátoru byla 750 °C. Křivky byly zaregistrovány na zapisovači TZ 4100 nejčastěji při rozsahu 1 V a rychlosti posuvu vždy 0,1 mm s<sup>-1</sup>.

Na obr. 2 je graf rozkladu AgO jako suroviny pro primární alkalické články v proudu dusíku. Na rozdíl od dalších křivek maxima uvolňování kyslíku směřují k nižšímu napětí, neboť nosný plyn se kyslíkem obohacoval. V dalších příkladech se vždy nosný plyn kyslíkem ochuzoval, takže elektromotorické napětí čidla se srovnávacím prostředím tvořeným vzduchem stoupalo.

Na obr. 3 je křivka kaolínu Sedlec. Navážka 0,05 g. Na obr. 4 je křivka bentonitu Kuzmice. (Navážka 0,07 g.) Obr. 5 představuje rozklad Al(OH)<sub>3</sub>. (Navážka vzorku pouze 0,02 g.) Na obr. 6 je záznam rozkladu CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O při navážce 0,01 g. U všech těchto vzorků bylo pro indikaci uvolněné vody použito sloupce z CaC<sub>2</sub>. Zajímavé jsou velmi malé navážky a ostrá maxima na křivkách.



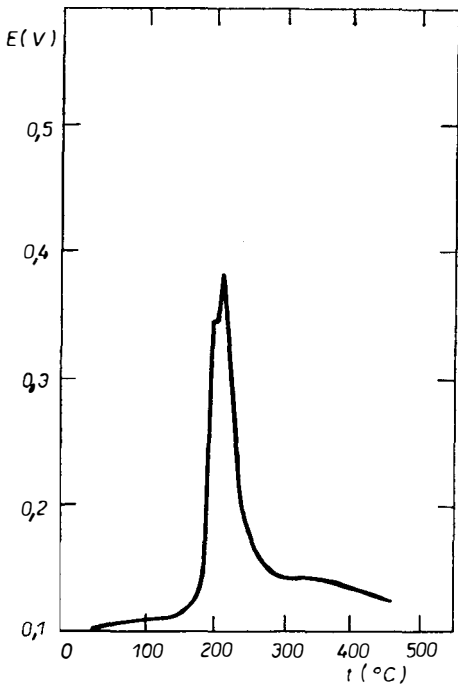
Obr. 4. EGA křivka bentonitu Kuzmice.



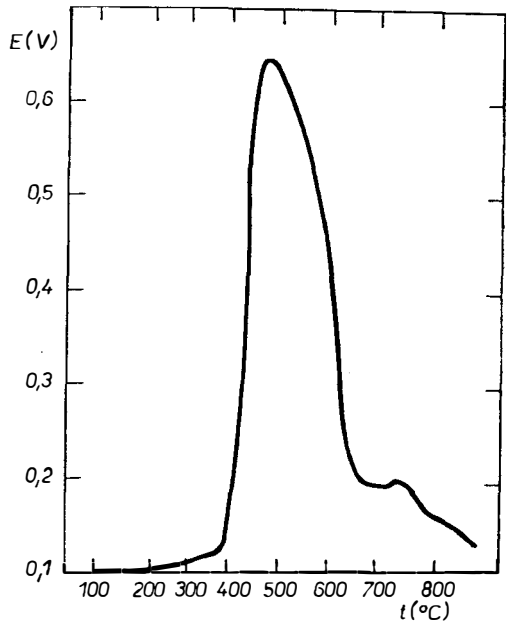
Obr. 5. EGA křivka hydroxidů hlinitého, Al(OH)<sub>3</sub>.

Na obrázku 7 je křivka EGA MgCO<sub>3</sub> při navážce 0,08 g. Na obr. 8 je zaregistrována křivka vznikající při rozkladu dolomitu, jehož navážka byla 0,3 g. Pro indikaci CO<sub>2</sub> bylo použito nátronové vápno a CaC<sub>2</sub>.

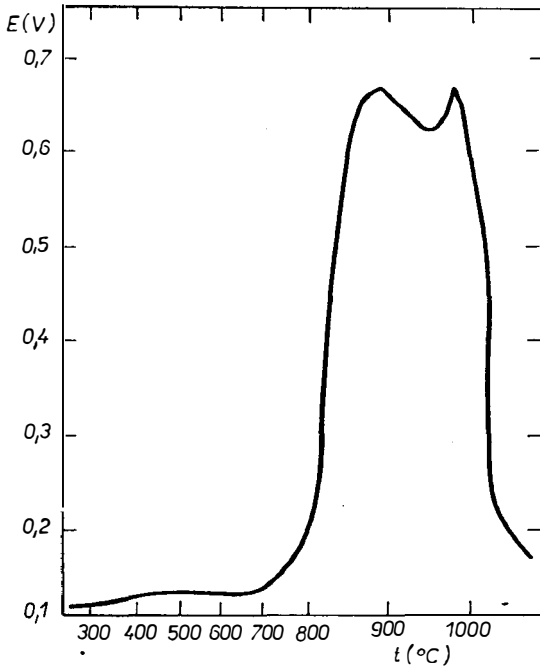
Na obrázcích 9 a 10 jsou křivky EGA získané při zahřívání vzorků hnědého a černého uhlí. Vzorky v množství 0,025 g byly zahřívány v proudu dusíku. Těkavé zplodiny byly vedeny přímo do čidla analyzátoru kyslíku. Na křivkách je vidět uvolňování ethanu a methanu v prvním maximu a vodíku při vyšších teplotách na druhém maximu. Při posuzování kvality paliva se hodnotí celkové množství těkavých zplodin, teplota jejich uvolňování a i poměr jednotlivých hořavin, jak se jeví při zvyšování teploty.



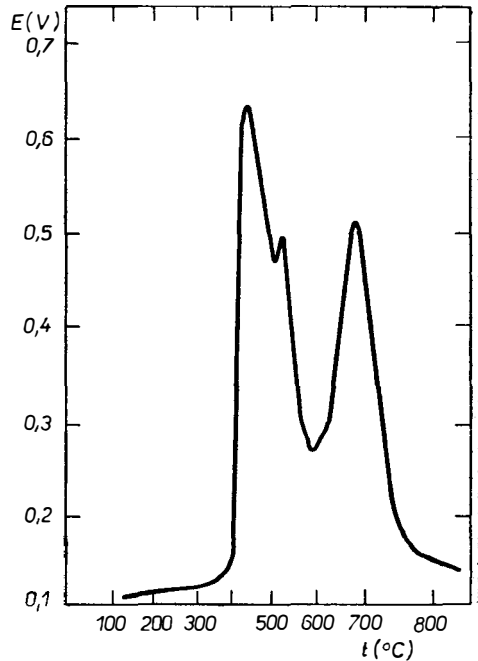
Obr. 6. EGA křivka sádry,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .



Obr. 7. EGA křivka uhličitanu hořečnatého,  $\text{MgCO}_3$ .

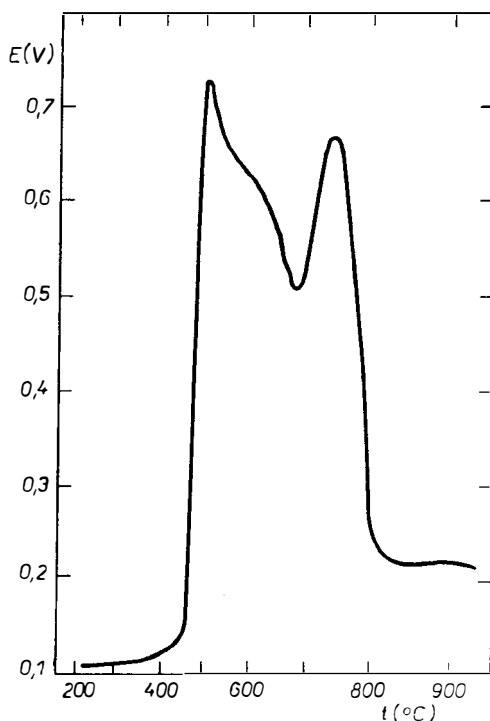


Obr. 8. EGA křivka dolomitu,  $\text{CaMgCO}_3$ .



Obr. 9. EGA křivka hnědého uhlí.

Na obrázcích jsou křivky EGA látek, které byly již před analýzou známy. Kvalitativní rozlišení jednotlivých druhů uvolněných plynů u neznámých látek se provádí analýzou křivky a prováděním EGA za různých podmínek. Uvolněný kyslík snižuje elektromotorické napětí čidla. Uvolněné spalitelné látky zase elektromotorické napětí čidla zvyšují. Vodní pára průchodem přes sloupec  $\text{CaC}_2$  elektromotorické napětí zvyšuje.  $\text{CO}_2$  nebo kyselé plyny při zařazení sloupce s alkáliemi uvolňují vodu, která při průchodu přes sloupec  $\text{CaC}_2$  zvyšuje napětí čidla.



*Obr. 10. EGA křivka černého uhlí.*

Kvantitativní vyhodnocení křivek EGA je nejjednodušší ocejchováním aparatury standardními materiály. Je to vhodné i proto, že profil křivek se mění vlivem řady faktorů, jako je rychlost proudění nosného plynu, jeho množství, rychlost zahřívání vzorků, teplota čidla analyzátoru apod.

#### ZÁVĚR

Uvedený typ EGA se stanovením změn v obsahu kyslíku v termicky uvolněných plynech má řadu předností. Umožňuje kvalitativní stanovení hlavních plynných látek, které se běžně při termickém rozkladu vyskytují, jako je  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , nebo spalitelných plynů a je v zásadě možné i kvantitativní určování těchto složek. Uspořádání je snadno laboratorně proveditelné, je-li k dispozici i nejjednodušší průtočný analyzátor s pevným elektrolytem. Uvedená metoda je velmi citlivá,

k provedení analýzy stačí i velmi malé množství vzorku (provedení trvá poměrně krátkou dobu).

Kromě samostatného užití této metody EGA je možné uvažovat o úpravě klasické termické analýzy a doplnit ji analýzou plynů, které při zahřívání vzorků unikají. Zatím se registrují pouze jako úbytek na váze a jejich analýza se neprovádí. Taková úprava předpokládá plynotěsné uzavření celého systému termické analýzy, uvádění nosného plynu a napojení na plynový analyzátor.

#### Literatura

- [1] Blažek A.: *Termická analýza*. SNTL, Praha 1972.
- [2] Lombardi G.: *For better thermal analysis*. Publikace ICTA, Inst. di mineralogia e petrografia dell universita di Roma 1977.
- [3] Maycock J. N. a kol.: *Anal. Chem.* 43, 958 (1971).
- [4] Franc J., Pour J.: *Anal. Chim. Acta*, 48, 129 (1969).
- [5] Garn P. D.: *Talanta*, 11, 1417 (1964).
- [6] Marik P. a kol.: *Proc. 3th Anal. Chem. Conf.*, 233, Budepest, 1970.
- [7] Juntgen H., Van Heek K. H.: *Fuel*, 47, 104 (1968).
- [8] *Automatisches Gastitrimeter*, prospekt fy MOM, Budapest, 1974.
- [9] Koller A. a kol.: *Keramické pevné elektrolyty*. SNTL, Praha, v tisku.

### НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ГАЗОВ ВЫДЕЛЯЕМЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ (ЭГА)

Алеш Коллер

*Научно-исследовательский институт электротехнической керамики  
500 64 Градец Кралове*

Анализ газов, выделяемых термическим разложением веществ, проводят с помощью прочного датчика из твердого кислородного электролита, в который продукты горения вносят газом-носителем, напр. азотом. Различают три основных типа поведения газовых продуктов горения:

- a) повышающие содержание кислорода в газе-носителе,
- б) понижающие содержание кислорода в газе-носителе,
- в) продукты разложения можно переводить химической реакцией в тип а) или б).

● описывается аппаратура (рис. 1), основными частями которой являются печь, реакционные колонки и анализатор  $O_2$  с твердым электролитом. Пробу в печи непрерывно нагревают, газы переносятся через колонки натронной извести и  $CaC_2$  в датчик, где регистрируется количество кислорода, находящееся в газах. Метод демонстрируется рядом примеров (рис. 2—10), которые являются свидетельством широкого диапазона применения. Так как данный тип ЭГА весьма чувствителен, его используют для анализа ничтожного количества проб и выполнение анализа оказывается быстрым. Имеется реальная возможность дополнения классического термического анализа указанным анализом газов, образовавшихся при термическом разложении проб.

*Рис. 1. Схема установки ЭГА с индикацией через датчик из твердого керамического электролита; 1 — баллон с газом-носителем, 2 — расходомер, 3 — молекулярное сито, 4 — печь для разложения, 5 — регулятор температуры, 6 — колонна с натронной известью, 7 — колонна с  $CaC_2$ , 8 — кислородный анализатор, 9 — регулятор температуры, 10 — регистрирующее устройство, 11 — жидкостный затвор.*

*Рис. 2. ЭГА кривая оксида серебра, (I, III)  $AgO$ .*

*Рис. 3. ЭГА кривая каолина Седлец.*

*Рис. 4. ЭГА кривая бентонита Кузмице.*

*Рис. 5. ЭГА кривая гидроксида алюминия,  $Al(OH)_3$ .*

*Рис. 6. ЭГА кривая гипса,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .*



*Рис. 7. ЭГА кривая карбоната магния,  $MgCO_3$ .*

*Рис. 8. ЭГА кривая доломита,  $CaMgCO_3$ .*

*Рис. 9. ЭГА кривая бурого угля.*

*Рис. 10. ЭГА кривая черного угля.*

## A NEW METHOD FOR THE ANALYSIS OF GASES LIBERATED BY THERMAL DECOMPOSITION (EGA)

Aleš Koller

*Research Institute of Electrotechnic Ceramics, 500 64 Hradec Králové*

The gases liberated by thermal decomposition of substances are analyzed by an open-end tube type of solid electrolyte with oxygen ion conductivity, into which the decomposition products are conveyed by a carrier gas, e. g. nitrogen. The following three main types of the behaviour of gaseous products are distinguished:

a) they increase oxygen content in the carrier gas,

b) they decrease oxygen content in the carrier gas,

c) the decomposition products can be converted by a chemical reaction to type a) a or b).

The main parts of the apparatus (Fig. 1) are the decomposition furnace, reaction columns and an  $O_2$  analyzer with a solid electrolyte. The specimen is heated continuously in the furnace, the gases pass through columns with soda lime and  $CaC_2$  into the sensor which records the amount of oxygen contained in the gases. The method has been demonstrated on a number of examples (Fig. 2 through 10) which demonstrate its wide applicability. Owing to the high sensitivity of this type of EGA, a very small amount of samples is sufficient for analysis which is very fast. For the analysis of gases produced by thermal decomposition of samples the supplementation of the classical thermal analysis with the method given above may be considered.

*Fig. 1. Schematic diagram of the EGA apparatus using an indication sensor of a solid ceramic electrolyte;*

*1 — pressure vessel with the carrier gas, 2 — flow meter, 3 — molecular sieve, 4 — decomposition furnace. 5 — temperature controller, 6 — column with soda lime, 7 — column with  $CaC_2$ , 8 — oxygen analyzer, 9 — temperature controller, 10 — recorder, 11 — liquid seal.*

*Fig. 2. EGA curve of silver oxide, (I, III)  $Ag_2O$ .*

*Fig. 3. EGA curve of the Sedlec kaolin.*

*Fig. 4. EGA curve of the Kuzmice bentonite.*

*Fig. 5. EGA curve of aluminium hydroxide,  $Al(OH)_3$ .*

*Fig. 6. EGA curve of gypsum,  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ .*

*Fig. 7. EGA curve of magnesium carbonate,  $MgCO_3$ .*

*Fig. 8. EGA curve of dolomite,  $CaMgCO_3$ .*

*Fig. 9. EGA curve of lignite.*

*Fig. 10. EGA curve of black coal.*

---

**KERAMIKA JAKO MATERIÁL K UCHOVÁVÁNÍ OBRAZU.** Na konferenci v Albany referovali v roce 1981 P. S. Peercy a C. E. Land o trvalém zachycení obrazu vytvořeného zářením v blízké ultrafialové oblasti (tj. o energii větší než šířka zakázaného pásu) na destičkách z PZTL keramiky  $Pb_{0,93}La_{0,07}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,983}O_3$ . Obraz uchovaný trvale na destičkách rozměru  $25 \times 25$  mm s průhlednými elektrodami měl vysokou kvalitu (kontrast 1 : 100, rozlišovací schopnost asi 10  $\mu m$ ). Omezujícím faktorem je poměrně vysoká energie potřebná k vytvoření obrazu. Záznam je možno smazat rovnoměrným ozářením ultrafialovým zářením při současném působení elektrického pole.

Vznik obrazu vysvětluje se tím, že ozáření ovlivňuje doménovou strukturu piezoelektrické keramiky. Bylo zjištěno, že citlivost materiálu lze zvýšit implantací iontů vzácných plynů, popř. vodíkových iontů, do povrchové vrstvy (o tloušťce asi 1  $\mu m$ ).

Nucl. Instrum. and Meth. 182—183, 787—796 (1981).

(Ref. Žur. elektrotechnika i energetika 11B 363 (1981).