



## Analytická chémia v priemyselnej praxi (7)

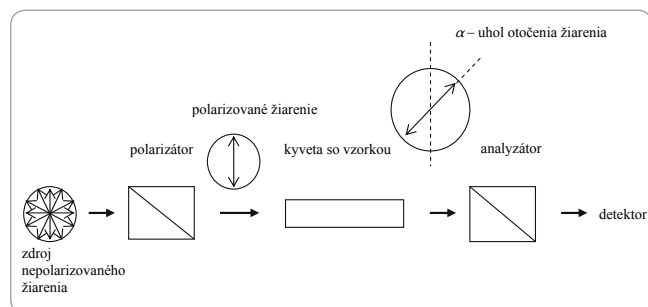
V predchádzajúcej časti článku sme sa venovali jadrovej magnetickej rezonancii, refraktometrii a interferometrii. V ďalšom pokračovaní sa budeme venovať polarimetrii, nefelometrii a turbidimetrii a uvedieme aj základné informácie k vybraným separačným metódam.

### Polarimetria

Niektoré látky majú schopnosť otáčať rovinu polarizovaného svetla. Sú to poväčšine organické látky, ktoré obsahujú v molekule asymetrický uhlík, ale aj niektoré anorganické látky s asymetrickou molekulou (tetraedrické a oktaedrické koordinačné zlúčeniny). Tieto látky nazývame opticky aktívne. Látky, ktoré otáčajú rovinu polarizovaného svetla v smere hodinových ručičiek, sa nazývajú pravotočivé, látky otáčajúce rovinu polarizovaného svetla opačne sa nazývajú ľavotočivé.

Polarimetria je analytická metóda, pri ktorej meriame uhol otočenia roviny polarizovaného svetla opticky aktívnou látkou. Z uhla otočenia roviny polarizovaného svetla môžeme vypočítať koncentráciu látky. Uhol otočenia roviny polarizovaného svetla sa meria polarimetrami.

Nepolarizované žiarenie sa skladá z lúčov kmitajúcich v rôznych rovinách. Pri prechode žiarenia polarizačným zariadením vzniká svetlo polarizované, ktoré kmitá iba v jednej rovine. Takéto polarizované žiarenie sa najčastejšie získava pomocou Nicolových hranolov, čo je vlastne upravený islandský vápenec. Nicolov hranol sa skladá z dvoch hranolov islandského vápenca zlepených kanadským balzomom.



Obr. 12 Princíp polarimetrie

Polarimetre sú konštruované tak, že sú v nich zoradené dva Nicolove hranoly. Ako zdroj žiarenia sa používa sodíková výbojka. Prvý „nikol“ je pevný a nazýva sa polarizátor, slúži na zmenu normálneho sodíkového svetla na polarizované. Druhý „nikol“ je otočný pozdĺž svojej osi a nazýva sa analyzátor. V neprítomnosti opticky aktívnej látky a pri súhlasnej polohe oboch hranolov prechádza lúč nerušenou sústavou a zorné pole prístroja je rovnomerne osvetlené. Ak pootočime analyzátorom o  $90^\circ$ , prechod lúča sa preruší a zorné pole prístroja stmavne. Po vložení kyvety s opticky aktívnou látkou medzi polarizátor a analyzátor sa rovina polarizovaného svetla prechodom cez kyvetu pootočí a v zornom poli prístroja dochádza k vyjasneniu. Uhol, o ktorý treba pootočiť analyzátorom, aby sa zorné pole opäť zatemnilo, sa rovná uhlu, o ktorý opticky aktívna látka pootočila rovinu polarizovaného svetla. Tento uhol môžeme odčítať na stupnici prístroja. Medzi uhlom otočenia roviny polarizovaného svetla a koncentráciou opticky aktívnej látky je úmernosť, ktorá umožňuje stanoviť koncentráciu opticky aktívnej látky v skúmanom roztoku.

Polarimetria sa najčastejšie využíva v cukrovarníckom priemysle na stanovenie sacharózy, ale aj ostatných cukrovarníckych produktov. V tomto prípade sa prístroje na stanovenie sacharózy nazývajú sacharimetre. Všeobecne však možno polarimetricky stanoviť akúkoľvek opticky aktívnu látku.

Nevýhodou polarimetrie je aditivnosť (sčítavanie) optickej aktivity látok. To obmedzuje použitie polarimetrie iba na stanovenie jednej opticky aktívnej látky v zmesi opticky neaktívnych látok alebo iba sumy viacerých opticky aktívnych látok v zmesi. Ak by sme chceli stanoviť dve alebo viac opticky aktívnych látok vedľa seba, museli by sme kombinovať fyzikálne meranie s niektorými chemickými reakciami.

Príklad: Ak chceme stanoviť sacharózu a glukózu vedľa seba v jednom roztoku, musíme najprv stanoviť sumu optickej otáčavosti oboch cukrov spolu. Potom hydrolyzujeme disacharid sacharózu na monosacharidy glukózu a fruktózu a opäť zmeriame optickú otáčavosť roztoku. Z rozdielu otáčavosti pri prvom a druhom meraní

získame koncentráciu oboch cukrov, pretože sacharóza a glukóza sú pravotočivé a fruktóza je ľavotočivý sacharid.

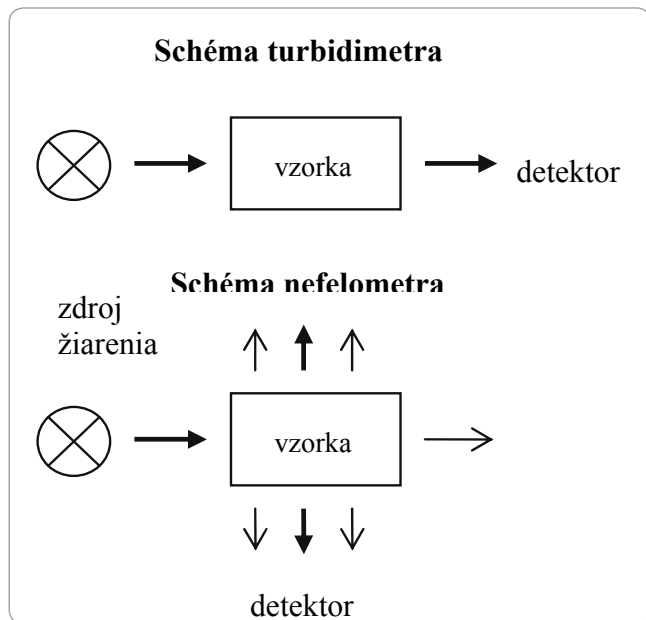
### Nefelometria a turbidimetria

Dosiaľ spomínané analytické metódy sa používajú v prípade, že pracujeme s opticky čírymi kvapalnými alebo plynými vzorkami. V praxi sa však často stretávame so vzorkami koloidnej povahy, s rôznymi emulziami, suspenziami a pod. Pri prechode svetelného žiarenia takýmto roztokom dochádza k rozptylu žiarenia na jeho časticách, a preto sa znižuje intenzita žiarenia v smere jeho šírenia. Rozptyl žiarenia je jav všeobecný, bežne sa vyskytujúci, a spôsobuje, že žiarenie po interakcii s koloidnými časticami sa ohýba, a teda sa rozptýli do iných smerov bez toho, že by došlo k zmene jeho vlnovej dĺžky.

Rozptyl žiarenia na suspendovaných časticách v roztokoch využívajú dve metódy turbidimetria a nefelometria. Turbidimetria je založená na meraní rozptylom zoslabeného žiarenia, teda meria zoslabené žiarenie v smere postupujúceho lúča. V nefelometrii sa meria rozptýlené žiarenie, teda svetelný lúč pod určitým konštantným uhlom (najčastejšie 90°).

Všeobecne sa turbidimetria používa pri koncentrovanejších roztokoch, nefelometria pri roztokoch zriedenejších. Keď je totiž koncentrácia suspendovaných častíc vysoká, aj rozptyl svetla je vysoký. Vtedy je výhodnejšie použiť turbidimetriu (nie je problematické zmerať výrazne zoslabené prechádzajúce žiarenie). Keď je koncentrácia suspendovaných častíc nižšia, rozptyl žiarenia je malý a nefelometrické metódy sú výhodnejšie. Výsledok merania môžu ovplyvniť viaceré faktory. Okrem koncentrácie častíc je to pomer indexu lomu častíc a okolitého prostredia, veľkosť a tvar častíc, absorpcia žiarenia vzorkou a pod. Výsledky meraní sa vyhodnocujú zvyčajne pomocou kalibračnej krivky získanej meraním referenčných vzoriek so známymi koncentraciami.

Obidve metódy sa používajú na analýzu koloidných sústav, napr. zakalenej vody, hmiele, dymov, koloidov vo farmaceutikách, potravinách, nápojoch. Možno ich použiť aj pri stanovovaní malých množstiev málo rozpustných látok ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgCN}$ ).



Obr. 13 Princíp turbidimetrie a nefelometrie

### Vybrané separačné metódy

Separčné metódy možno charakterizovať selektivitou, rozsahom použiteľnosti a frakcionačnou kapacitou.

Selektivita je schopnosť separačnej metódy deliť látky na základe jednej alebo viacerých fyzikálnych alebo chemických vlastností (rôzna teplota varu, veľkosť molekúl, polarita molekúl). Špeciálnym prípadom je štruktúrna selektivita, pri ktorej sa využíva delenie látok na základe rôzneho tvaru molekúl. Niekedy sú rozdiely v tvare molekúl malé (napr. pri cis- a transizomérech alebo optických

izomérech), ale dnes už existujú separačné metódy, ktoré sú schopné selektívne rozdeliť aj tieto izoméry.

Rozsah použiteľnosti charakterizuje schopnosť separačnej metódy rozdeliť určitý typ vzorky na základe fyzikálnochemických vlastností jej zložiek. Z tohto hľadiska môžeme označiť separačnú techniku ako vhodnú na separáciu atómov, molekúl alebo makromolekúl, prípadne vhodnú na separáciu prchavých alebo neprchavých látok.

Frakcionačná kapacita udáva maximálny počet zložiek, ktoré možno rozdeliť danou separačnou metódou v jednej operácii. Jednoduchá extrakcia môže rozdeliť vzorku na dve rozdielne časti, naproti tomu plynová chromatografia môže rozdeliť vzorku na niekoľko sto častí. V prvom prípade je frakcionačná kapacita dve, v druhom prípade niekoľko sto.

### Chromatografická analýza

Chromatografické metódy predstavujú najdôležitejšiu časť moderných separačných metód. Spoločným znakom všetkých chromatografických metód je kontinuálna separácia zložiek vzorky medzi dve fázy. Jedna fáza je pohyblivá (plyn alebo kvapalina) a bez ohľadu na skupenstvo sa označuje ako mobilná fáza. Druhá fáza je nepohyblivá (tuhá látka alebo kvapalina) a označuje sa ako stacionárna fáza. Na označenie stacionárnej fázy sa zvyčajne kvôli zjednodušeniu používa aj pojem sorbent. Zmes látok, ktorá má byť delená, sa nazýva vzorka a jednotlivé látky, ktoré ju tvoria, nazývame zložky.

Chromatografický proces môže nadobudnúť toľko rôznych foriem a modifikácií, že je dosť ťažké zvoliť také delenie chromatografických metód, aby plne vyhovovali všetkým formám. Primárne rozdelenie chromatografických metód sa volí podľa skupenstva mobilnej fázy:

- plynová chromatografia GC (Gas Chromatography) – mobilnou fázou je plyn,
- kvapalinová chromatografia LC (Liquid Chromatography) – mobilnou fázou je kvapalina.

Podľa separačného princípu možno chromatografiu rozdeliť na:

- adsorpčnú – separácia je určená rôznou schopnosťou oddeľovaných zložiek adsorbovať sa na povrchu stacionárnej fázy,
- rozdeľovaciu – o separácii rozhoduje rozdielna rozpustnosť zložiek v stacionárnej a mobilnej fáze,
- ionexovú (iónovo-výmenná) – separácia iónov vzorky sa uskutočňuje na základe elektrostatických príťažlivých síl k stacionárnej fáze (ionomeniču),
- gélovú – zložky sa separujú podľa veľkosti molekúl na pórovitej stacionárnej fáze (gél), pričom pohyb menších molekúl sa spomaľuje zachytením v póroch gélu.

Toto delenie nie je však jednoznačné, pretože pri separácii sa môžu súčasne uplatniť aj viaceré separačné princípy.

Ďalšie delenie môže byť podľa spôsobu uloženia stacionárnej fázy:

- kolónová (stĺpcová) chromatografia – stacionárna fáza je umiestnená v trubici (kolóne),
- chromatografia na tenkej vrstve TLC (Thin Layer Chromatography) – plošné usporiadanie stacionárnej fázy na pevnom podklade (sklo, fólia),
- papierová chromatografia PC (Paper Chromatography) – stacionárna fáza je súčasťou chromatografického papiera.

Podľa pracovnej techniky chromatografiu delíme na:

- elučnú,
- frontálnu,
- vytesňovaciu.

V ďalšom pokračovaní seriálu sa budeme venovať princípu a záznamu chromatografickej separácie a plynovej chromatografii.

Ing. Ivona Paveleková, CSc.

Katedra chémie  
PdF Trnavská Univerzita  
E-mail: ipavelek@truni.sk