

Analytická chémia v priemyselnej praxi (6)

V predchádzajúcej časti článku sme sa venovali atómovej absorpčnej spektrometrii, molekulovej absorpčnej spektrálnej analýze a infračervenej spektrometrii. V šiestom pokračovaní bude opísaná jadrová magnetická rezonancia, refraktometria a interferometria.

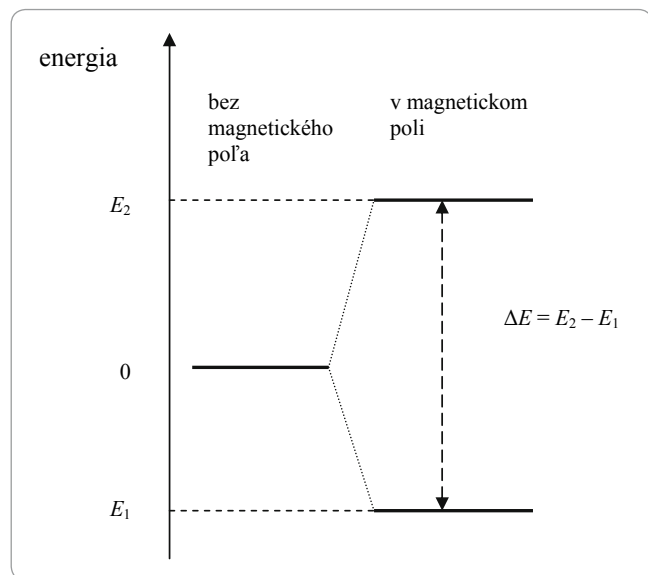
Jadrová magnetická rezonancia

Rezonančné metódy tvoria osobitnú skupinu absorpčných spektrálnych metód. Sú založené na magnetických vlastnostiach látok a skúmaní ich magnetických rezonančných spektier v silnom vonkajšom magnetickom poli.

Podstatou rezonančných metód je účinok silného vonkajšieho magnetického poľa na analyzovanú vzorku. V dôsledku interakcie magnetického momentu jadra s vonkajším magnetickým poľom sa rozštiepi pôvodná energetická hladina jadra na nižšiu a vyššiu. Prechod z nižšej hladiny na vyššiu je spojený s absorpciou kvanta energie s určitou frekvenciou charakteristickou pre jadro.

Jadrová magnetická rezonancia (NMR) je druh spektrometrie, kde sa meria absorpcia vysokofrekvenčného žiarenia (rádiové vlny) vzorkou, ktorá je umiestnená v magnetickom poli. Atómové jadrá niektorých prvkov majú magnetický moment a vo vonkajšom magnetickom poli sa orientujú do polôh, ktorým zodpovedajú určité energetické hladiny. V dôsledku pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa na jadrový magnet sa jadro usiluje zaujať polohu s minimálnou energiou vzhľadom na vonkajšie pole.

V NMR možno teda zmenou indukcie vonkajšieho magnetického poľa meniť energetické rozdiely (ΔE) medzi hladinami a rezonančnú (absorpčnú) frekvenciu (rezonančnú podmienku). Indukcia magnetického poľa určuje nielen frekvenciu absorbovaného žiarenia, ale aj intenzitu absorpčného signálu. Absorpčný signál je priamoumerný druhej mocnine intenzity magnetického poľa. Absorpcia je tým pravdepodobnejšia, čím väčší je pomer počtu jadier na nižšej energetickej hladine a počtu jadier na vyššej energetickej hladine. Aj tento pomer je určený indukciou magnetického poľa.



Obr. 9 Schéma rozštiepenia energetickej hladiny jadra

Jadrová magnetická rezonancia sa výrazne uplatňuje v organickej chémii, kde pomáha riešiť zásadné otázky. Jadrový magnetický moment závisí nielen od zloženia jadra, ale ovplyvňuje ho aj jeho okolie, elektrónový obal susedných jadier. Preto možno na základe jeho hodnoty uvažovať o štruktúre usporiadania molekúl, o spôsobe väzby v molekulách, o vzájomných interakciách medzi atómami a molekulami a pod. NMR sa preto uplatňuje pri riešení štruktúrnych otázok molekúl organických látok, pri riešení otázok izomerizácie cis a trans a pod. Vo fyzikálnej chémii bola NMR aplikovaná pri sledovaní vodíkových väzieb, solvatačných javov, pri určovaní disociačných rovnováh. Aj v analytickej chémii našla uplatnenie pri identifikácii látok, prípadne v kvantitatívnej analýze. V kvantitatívnej

analýze je významné stanovenie vody v rôznych materiáloch. Tiež sa uplatňuje pri analýze zmesi látok, kde sú atómy viazané rôznymi formami väzieb. Hlavný význam tejto metódy však spočíva v štruktúrnej analýze.

Význam NMR v poslednom čase stúpol vďaka jej rozšíreniu do viacerých oblastí života. Do povedomia širokej verejnosti sa dostala najmä využitím v medicíne, kde sa využíva na diagnózu chorobných zmien v ľudskom tele.

Refraktometria

Refraktometria a interferometria reprezentujú nespektrálne optické metódy, pri ktorých sa na analýzu vzorky využívajú zmeny rýchlosti žiarenia. Vo vákuu sa žiarenie s rôznymi vlnovými dĺžkami šíri rovnakou rýchlosťou. V určitom homogénnom prostredí je však rýchlosť žiarenia s rôznou vlnovou dĺžkou rozdielna. Žiarenie s menšou vlnovou dĺžkou sa šíri pomalšie ako žiarenie s väčšou vlnovou dĺžkou.

Pri prechode žiarenia z jedného homogénneho prostredia do druhého (s rozdielnou hustotou) dochádza na rozhraní prostredí k zmene rýchlosti žiarenia, čo spôsobí jeho odchýlku od pôvodného smeru. Uvedený jav sa nazýva svetelná refrakcia alebo lom svetla. Zákonitosť lomu svetla, ktorú môžeme vyjadriť relatívnym indexom lomu ($n_{1,2}$) je daná Snellovým vzťahom:

$$n_{1,2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

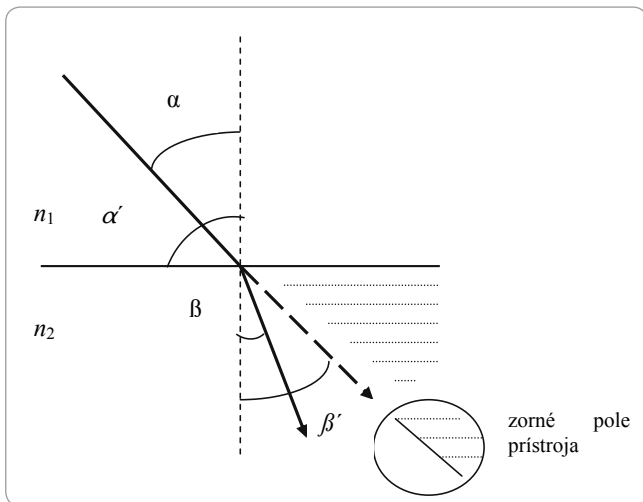
kde v_1 , v_2 sú rýchlosti žiarenia v prostrediach, ktorými lúč prechádza, λ_1 , λ_2 sú príslušné vlnové dĺžky, α je uhol dopadu a β je uhol lomu. Takto vyjadrenú hodnotu indexu lomu považujeme za relatívnu, pretože každému prostrediu, ktorým lúč prechádza, môžeme priradiť vlastný, tzv. absolútny index lomu. Aby bolo možné porovnávať látky na základe ich absolútnych indexov lomu, musí sa zvoliť štandardné prostredie, z ktorého lúč do daného prostredia dopadá. Z hľadiska teoretického ideálnym štandardným prostredím je vákuum, z praktického hľadiska je však vhodnejšie používať ako porovnávacie prostredie vzduch.

Poznámka: Medzi indexom lomu vzhľadom na vákuum n_a a indexom lomu vzhľadom na vzduch n_v platí za normálnych podmienok vzťah $n_a = 1,00027 n_v$, z čoho vyplýva, že použitie vzduchu ako porovnávacieho prostredia je postačujúce.

Ak poznáme relatívne indexy lomu n_1 a n_2 pre prechod lúča zo vzduchu do ľubovoľného prostredia 1 a 2, Snellov vzťah nám dovoľuje určiť relatívny index lomu, týchto látok:

$$n_{1,2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$$

Ak prechádza svetelný lúč z prostredia opticky redšieho, kde je jeho rýchlosť väčšia, do prostredia opticky hustejšieho, kde je rýchlosť svetla menšia, nastáva lom lúča ku kolmici spustenej na rozhranie prostredí. V opačnom prípade dochádza k lomu svetelného lúča od kolmice. Ak sa zväčšuje uhol dopadu α , zväčšuje sa aj uhol lomu β . Uhol α môže dosiahnuť maximálnu hodnotu 90° (ak $\alpha = 90^\circ$, potom $\sin \alpha = 1$). V takom prípade prechádza lúč α rovnobežne s rozhraním a láme sa do prostredia s väčším indexom lomu (opticky hustejšieho) pod uhlom β' , ktorý nazývame medzný (kritický) uhol. A práve na zisťovaní tohto uhla je založené refraktometrické meranie indexu lomu. Pri opačnom prechode lúča, z opticky hustejšieho do opticky redšieho prostredia, prechádzajú iba tie lúče, ktoré dopadajú na rozhranie pod uhlom menším, ako je medzný uhol. Lúče dopadajúce pod väčším uhlom, ako je medzný uhol, do druhého prostredia vôbec neprechádzajú, pretože sa odrazia na rozhraní a dochádza tak k úplnému odrazu (totálnej reflexii).



Obr. 10 Lom svetelného lúča v dvoch prostrediach

Na meranie indexu lomu sa používajú refraktometry. Sú to prístroje založené na meraní medzného uhla na rozhraní dvoch látok, pričom index lomu n_1 jednej látky (hranola) poznáme a index lomu druhej látky n_2 vypočítame z rovnice:

$$n_2 = n_1 \sin \beta'$$

Z rovnice vyplýva, že stačí zistiť veľkosť medzného uhla a môžeme vypočítať hľadaný index lomu prostredia.

Refraktometrov je viacero druhov a môžu sa líšiť v hodnote medzného uhla meracieho hranola, vo veľkosti indexu lomu, konštrukciou uhlomerneho zariadenia, prípadne zdrojom žiarenia. Z najznámejších sú to Abbého či Pulfrichov refraktometer a ponorný refraktometer. Na stanovenie malých zmien indexu lomu sa používajú diferenciálne refraktometry. Plynulé meranie indexu lomu umožňujú automatické registračné refraktometry.

Súčasťou prístroja sú dva hranoly z optického skla s presne známym indexom lomu. Roztok analyzovanej vzorky sa kvapne medzi hranoly a tým sa vytvorí tenká vrstvička meranej kvapaliny. Svetelný lúč prechádza vrchným, tzv. osvetľovacím hranolom, láme sa na tenkej vrstve analyzovanej vzorky a prechádza druhým hranolom, ktorý je prepojený ďalekohľadom s lupou. Keďže medzný uhol je pre analyzovanú látku najväčší možný uhol lomu, do priestoru za týmto uhlom už svetelné lúče neprenikajú, a teda táto časť prostredia zostáva tmavá. V zornom poli refraktometra sledujeme potom časť plochy osvetlenej a časť zatemnenej. Pomocou ďalekohľadu posúvame svetelné rozhranie vzniknuté lomom svetla na vzorke do stredu kríža umiestneného v zornom poli prístroja, pričom hranoly so vzorkou otáčame súčasne s presným uhlomerom. Uhlomer je priamo kalibrovaný v hodnotách indexu lomu, preto na jeho stupnici môžeme v okamihu, keď svetelné rozhranie pretne kríž v zornom poli, odčítať rovno príslušnú hodnotu indexu lomu analyzovanej vzorky.

Vzhľadom na to, že index lomu nie je špecifickou veličinou, nehodí sa na účely kvalitatívnej analýzy. Na druhej strane index lomu je presne definovaný pre určitú teplotu, prípadne tlak a dĺžku vlny. Je teda charakteristickou konštantou čistých látok (chemických individuí). Meraním indexu lomu možno preto kontrolovať čistotu látok, zisťovať prítomnosť aj stopových množstiev znečisťujúcich prímiesí.

Meranie indexu lomu sa využíva aj v kvantitatívnej analýze dvojjložkových, prípadne trojjložkových sústav, nakoľko hodnota indexu lomu roztokov je priamo úmerná ich koncentrácii. Najvýhodnejšie je v tomto prípade využitie kalibračnej krivky, ktorá sa zostrojí na základe merania indexu lomu viacerých vzoriek známeho zloženia. Refraktometricky zistená hodnota indexu lomu spustená kolmo na os koncentrácií umožňuje odčítať hľadanú koncentráciu analyzovanej vzorky.

Interferometria

Závislosť indexu lomu od koncentrácie alebo kvality látky sa využíva aj pri interferometrických analytických stanoveniach. Na rozdiel od

refraktometrie sa však nemeria priamo index lomu, ale rozdiel indexov lomu medzi dvoma prostrediami – prostredím známym s definovaným indexom lomu a prostredím neznámym, meraným. Využíva sa tu difrakcia (ohyb) a interferencia (skladanie) svetelných lúčov.

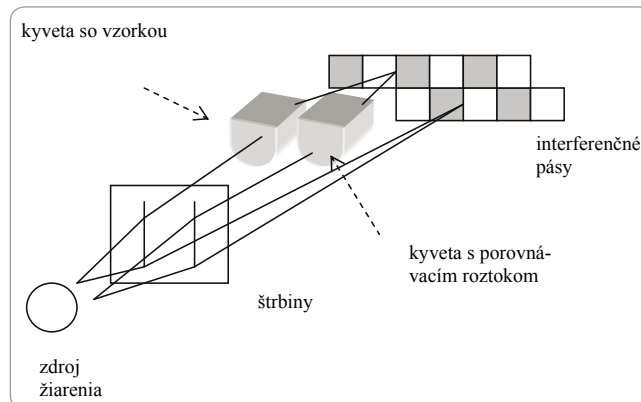
Ak prechádza zväzok rovnobežných lúčov úzkou štrbinou, dochádza k ich ohybu (difrakcii). Rovnobežné lúče prechádzajúce dvoma štrbinami sa môžu po ohybe navzájom spájať, interferovať. Pri spojení dvoch lúčov môže dochádzať k zosilneniu alebo k zoslabeniu žiarenia, podľa toho, či skladajúce sa lúče kmitajú v rovnakej alebo rozdielnej fáze. Ak pozorujeme tento jav prístrojom – interferometrom, v zornom poli prístroja, vidíme pravidelne sa striedajúce svetlé a tmavé pásy zosilneného a zoslabeného interferovaného žiarenia. Ak necháme toto interferované svetlo prechádzať prostrediami s rôznymi indexmi lomu (vzorkou a porovnávacím roztokom), dochádza k posunu jednotlivých svetelných lúčov, pretože v prostredí s vyšším indexom lomu má svetelný lúč menšiu rýchlosť. V zornom poli prístroja sa to prejaví posunom svetlých a tmavých pásov navzájom. Veľkosť posunu je úmerná rozdielu indexov lomu oboch prostredí, ktorými interferované svetlo prešlo a tým aj ich rozdielnej koncentrácii alebo kvalite.

Rozdiel medzi indexom lomu vzorky n_2 a indexom lomu porovnávacieho roztoku n_1 sa vypočíta podľa vzťahu:

$$(n_2 - n_1) = \lambda N/l$$

kde λ je vlnová dĺžka svetla, l je hrúbka kvety a N je počet prúžkov, o ktorý sa musel posunúť systém pohyblivých prúžkov oproti kompenzačnému systému.

Presnosť merania je rádovo 10^{-6} indexu lomu a rastie s dĺžkou kvety. Na kvapaliny sa používajú kvety s dĺžkou 0,5 až 4 cm a na plyny 25 až 100 cm. Podobne ako pri refraktometrických meraniach na presnosť stanovenia má vplyv aj teplota, a preto nesmie byť rozdiel teplôt v kvetách pri meraní väčší ako 0,002 °C. Dá sa to dosiahnuť použitím kvapalinového kúpeľa.



Obr. 11 Princíp interferometrie

Interferometria sa v praxi uplatňuje v dvoch oblastiach analytickej chémie. Jednak na analýzu plynov, jednak na analýzu veľmi zriedených roztokov. Používa sa na stanovenie metánu v bankských plynoch a CO_2 v produktoch dýchania živých organizmov, na určovanie stopových množstiev pár organických rozpúšťadiel a pod. Pri analýze veľmi zriedených roztokov sa využíva interferometria na stanovenie obsahu soli v morskej vode, na kontrolu čistoty pitnej vody a pod. Môže sa použiť aj na merania v nevodnom prostredí.

V ďalšom pokračovaní opíšeme polarimetriu, nefelometriu a turbidimetriu.

Ing. Ivona Pavečková, CSc.

Katedra chémie
PdF Trnavská univerzita
ipavelek@truni.sk