

# FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ANALYTICKÉ METÓDY

# Osnova prednášky

1. ELEKTROCHEMICKÉ METÓDY
  1. 1. Potenciometria
  1. 2. Konduktometria
2. OPTICKÉ A SPEKTRÁLNE METÓDY
  2. 1. Polarimetria
  2. 2. Ultrafialová a viditeľná spektroskopia
  2. 3. Infračervená spektroskopia
  2. 4. Hmotnostná spektroskopia
3. CHROMATOGRAFICKÉ METÓDY
4. Kontrolné otázky

# 1. ELEKTROCHEMICKÉ METÓDY

- **Princíp:** sledovaná látka je rozpustená a roztok obsahuje inertný elektrolyt, ktorý zvyšuje jeho vodivosť. Roztok je umiestnený v nádobke, kde je v styku s dvoma elektródami (**elektrochemický článok**).
- merajú sa rôzne veličiny - potenciál, prúd, náboj, odpor, kapacita atď.

## 1.1. POTENCIOMETRIA

– meraná veličina: **potenciál**

- **Postup:** - *priama potenciometria*,  
- *potenciometrická titrácia*
- **Technika:**  
**Elektródy:**
  - **indikačná** (meracia) - sklenená, ISE,
  - **referenčná** – napr. **kalomelová**  
(Hg | Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> | KCl)
- **Vyhodnotenie výsledkov:** priame odčítanie hodnoty, kalibračná závislosť, titračná krivka
- **Aplikácie:** pH, stanovenie iónov, indikácia ekvivalentného bodu

Závislosť potenciálu sklenenej elektródy od pH má priamkový charakter v celom rozsahu hodnôt pH. Meranie pH roztokov sa realizuje pH-metrami a majú na displeji stupnicu priamo hodnoty pH. Pre praktické merania je potrebné pH-metre kalibrovať sadou tlmivých roztokov so známou hodnotou pH.

# POTENCIOMETRICKÉ TITRÁCIE

- Potenciometrické titrácie sa odlišujú od bežných titrácií iba spôsobom indikácie ekvivalentného bodu.
- V ekvivalentnom bode nastáva prudká zmena potenciálu indikačnej elektródy.

# Využitie potenciometrickej titrácie

- pri vyšších nárokoch na presnosť stanovenia, v prípade tmavého, zafarbeného titrovaného roztoku, alebo v prípade, že neexistuje vhodný indikátor pre daný druh titračného stanovenia.

# Využitie priamej potenciometrie

- Najväčší význam priamej potenciometrie spočíva v meraní hodnôt pH pomocou kombinácie sklenenej a kalomelovej elektródy.
- Kombinácie iónovoselektívnej a kalomelovej elektródy umožňujú jednoduché stanovenie koncentrácie príslušného iónu (katióny i anióny)

Hranice dôkazu pre niektoré ióny stanovované iónovo-selektívnymi elektródami

Ióny	$c_L$ [mol/l]
$H^+$	$10^{-14}$
$Cu^{2+}$ a $I^-$	$10^{-8}$
$Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $NH_4^+$ , $Ag^+$ , $S^{2-}$	$10^{-7}$
$Na^+$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $F^-$ , $Br^-$ , $CN^-$ , $BF_4^-$	$10^{-6}$
$NO_3^-$ , $ClO_4^-$ , $Cl^-$ , $SCN^-$	$10^{-5}$

# Konduktometria

- **Princíp:** meria sa závislosť medzi elektrickou vodivosťou a koncentráciou elektrolytu.
- vodivosť roztoku  $G$  (jednotka: Siemens - S)

$$G = \kappa \cdot S / l$$

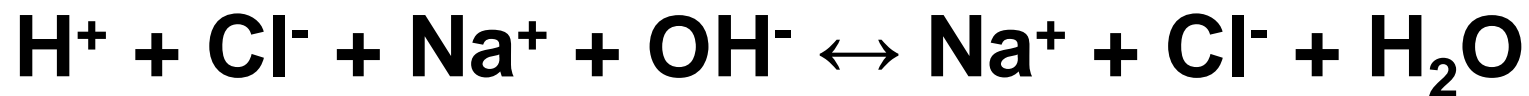
- $\kappa$  = konduktivita (merná vodivosť), rozmer -  $S \cdot \text{cm}^{-1}$ ,
- $S$  - plocha,  $l$  – vzdialenosť medzi elektródami
- platí:  $\kappa / c = \lambda$
- $\lambda$  - mólová vodivosť príslušného elektrolytu pri danej koncentrácii (rozmer  $\lambda$  je  $S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

# Konduktometria

- **Postup:**
  - *priama konduktometria,*
  - *konduktometrická titrácia.*
- **Technika:**
  - konduktometer,
  - elektródy (vodivostný článok),
  - byreta.

# Konduktometria

- Vyhodnotenie výsledkov: priame odčítanie vodivosti, výpočty ako pri odmernej analýze
- Aplikácie:
  - **priama** – kontrola demineralizácie vody, čistota sacharózy v cukrovaroch,
  - **titrácie** – určenie ekvivalentného bodu:



# 2. OPTICKÉ A SPEKTRÁLNÉ METÓDY

# Vlastnosti elektromagnetického žiarenia

## Elektromagnetické žiarenie

- priečne vlnenie, dve periodicky sa meniace zložky, kmitajú vo všetkých rovinách,
- po polarizácii kmitajú len v jednej rovine

# Vlastnosti elektromagnetického žiarenia

## Elektromagnetické žiarenie

- charakterizované:
  - vlnovou dĺžkou  $\lambda$ ,
  - kmitočtom resp. frekvenciou  $\nu$ ,
  - vlnočtom  $\tilde{\nu}$
  - energiou  $E$ .

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

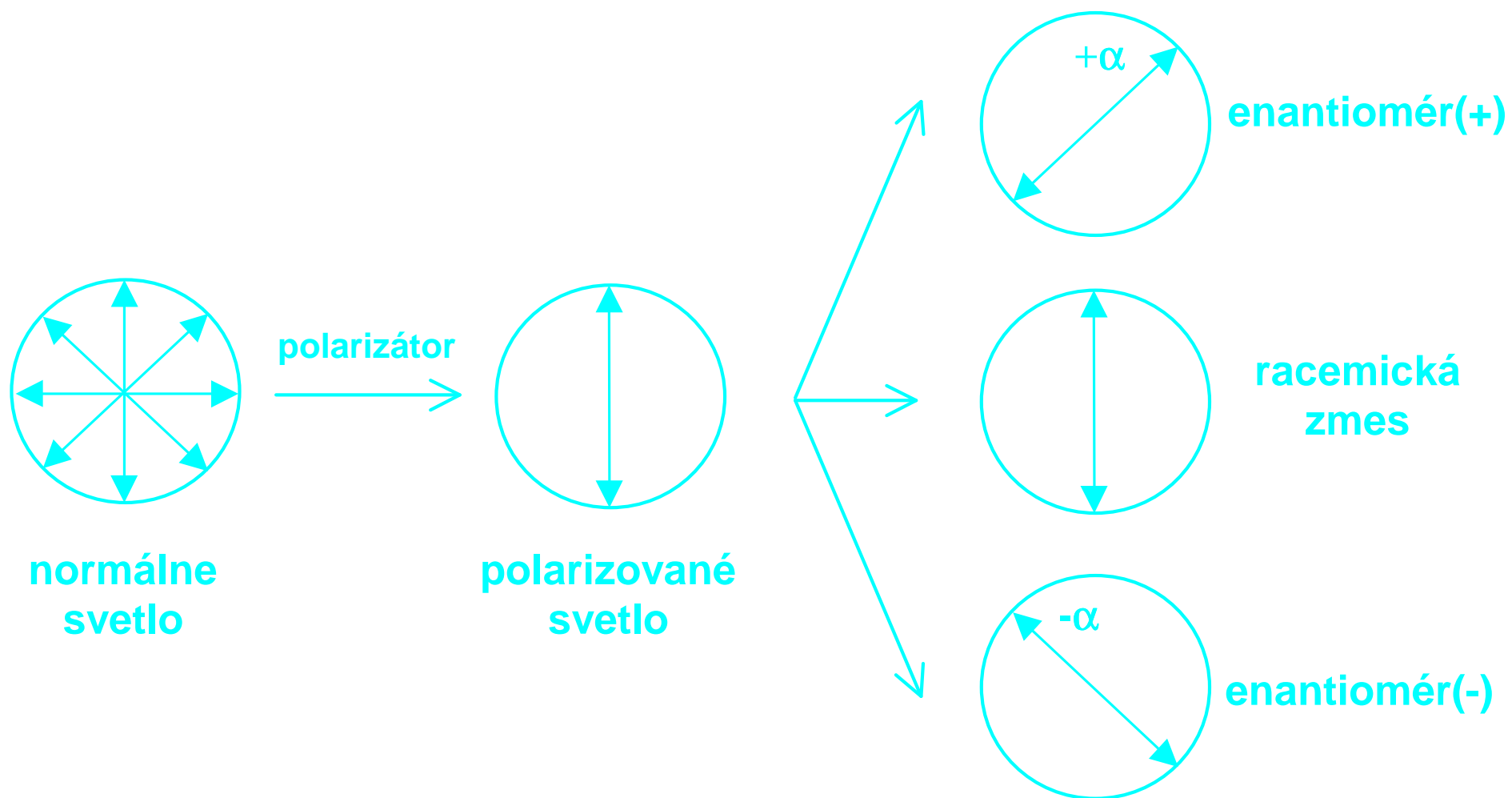
$h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$  J.s  
Planck

$\tilde{\nu}$

## 2.1. Polarimetria

- **Princíp:** polarizované žiarenie, opticky aktívne látky, pravotočivé a ľavotočivé látky
- **Postup:** interakcia polarizovaného žiarenia s opticky aktívnymi látkami
- **Technika:** polarimeter
- **Vyhodnotenie výsledkov:** kvantitatívna analýza
- **Aplikácie:** v potravinárstve (stanovenie sacharidov), v biochémii, klinickej analýze a vo farmácii (stanovenie steroidov, vitamínov, alkaloidov atď.).

# Polarizované svetlo



## 2.2. Ultrafialová a viditeľná spektroskopia (UV-VIS)

- **Princíp:** 200 – 800 nm, elektrónové spektrá, chromofóry
- Elektrónové prechody:  
 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$

- Farebnosť látok:

Roztok absorbuje predovšetkým žiarenie  
**doplnkovej farby**

Absorpčný pás (nm)	Farba roztoku	Farba absorbovaného svetla (doplnková farba)
435-480	žltá	modrá
480-490	oranžová	zelenomodrá
490-500	červená	modrozelená

- **Postup:** interakcia žiarenia so vzorkou
- **Technika:** vizuálne hodnotenie, spektrofotometre
- **Vyhodnotenie výsledkov:**
- kvalitatívna analýza
- kvantitatívna analýza – Lambertov-Beerov zákon
- $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$                       resp.                       $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}$
- **Aplikácie:** identifikácia, resp. stanovenie látok

## 2.3. Infračervená spektrometria (IR)

- **Princíp**: meranie absorpcie elektromagnetického žiarenia s vlnnosťou 10 až 12 000  $\text{cm}^{-1}$  vzorkou
  - **Valenčné vibrácie** - spôsobujú predlžovanie a skracovanie väzieb medzi dvoma
  - **Deformačné vibrácie** - zapríčiňujú deformáciu valenčných uhlov

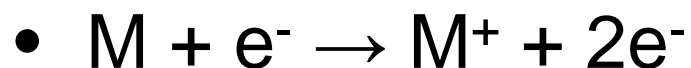
- **Postup:** interakcia žiarenia a vzorky
- **Technika:** spektrofotometer
- **Vyhodnotenie výsledkov:** identifikácia látok -  
"oblast' odtlačku palca" (1500 – 700 cm<sup>-1</sup>),
- stanovenie – Lambertov-Beerov zákon
- **Aplikácie:** kvalitatívna aj kvantitatívna analýza

# Charakteristické vibrácie

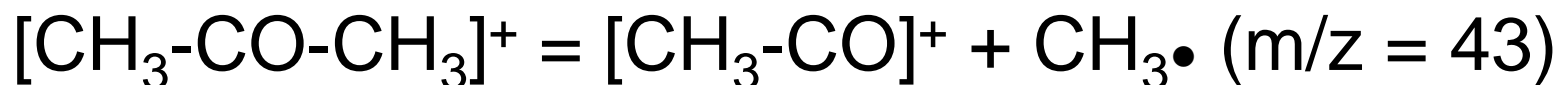
Skupina	vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$-\text{OH}$	3600
$\equiv\text{CH}$	3300
$=\text{CH}_2$	3030
$-\text{CH}_3$	2970-2870
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2220
$>\text{C}=\text{C}<$	1650
$\rightarrow\text{C}-\text{C}\leftarrow$	1200-1000

## 2.4. Hmotnostná spektrometria (MS)

**Princíp:** separačná technika založená na ionizácii molekúl, separácii vzniknutých iónov a ich detekcii za účelom určenia chemickej štruktúry a kvalitatívnej a kvantitatívnej analýzy



- napr. propanón (acetón)



- **Postup:** ionizácia molekúl, separácia v magnetickom poli, interpretácia spektier

- **Technika**: spektrometer (chromatograf)
- **Vyhodnotenie výsledkov**: kvalitatívna analýza, stanovenie – priama kalibrácia, metóda vnútorného štandardu
- **Aplikácie**: identifikácia a stanovenie neznámych látok, analýza zložiek životného prostredia

# 3. CHROMATOGRAFICKÉ METÓDY

**Princíp:** rozdeľovanie zložiek vzorky medzi mobilnú a stacionárnu fázu

- **separačné mechanizmy**
  - **adsorpcia,**
  - **rozdeľovanie,**
  - **gélová chromatografia,**
  - **iónová výmena**

**Postup:** príprava vzorky, dávkovanie vzorky, separácia, detekcia,

- **Technika:** TLC, chromatograf

- **Vyhodnotenie výsledkov:**

- kvalitatívna analýza – identifikácia látok,

- kvantitatívna analýza (stanovenie)

- metóda absolútnej kalibrácie,

- metóda vnútorného štandardu

- metóda štandardného prídavku

# 3.1. Tenkovrstvová chromatografia

- **Charakteristika:** adsorpcia, kvapalná mobilná fáza, plošné usporiadanie.
  - štart: dávkovanie,
  - čelo mobilnej fázy.
- **Vyhodnotenie:**
  - kvalitatívna analýza
  - retenčný faktor  $R_f = b/a$
  - kvantitatívna analýza
  - plocha, hmotnosť škvrny.
- **Použitie:** farbivá, sacharidy.

## 3.2. Plynová chromatografia

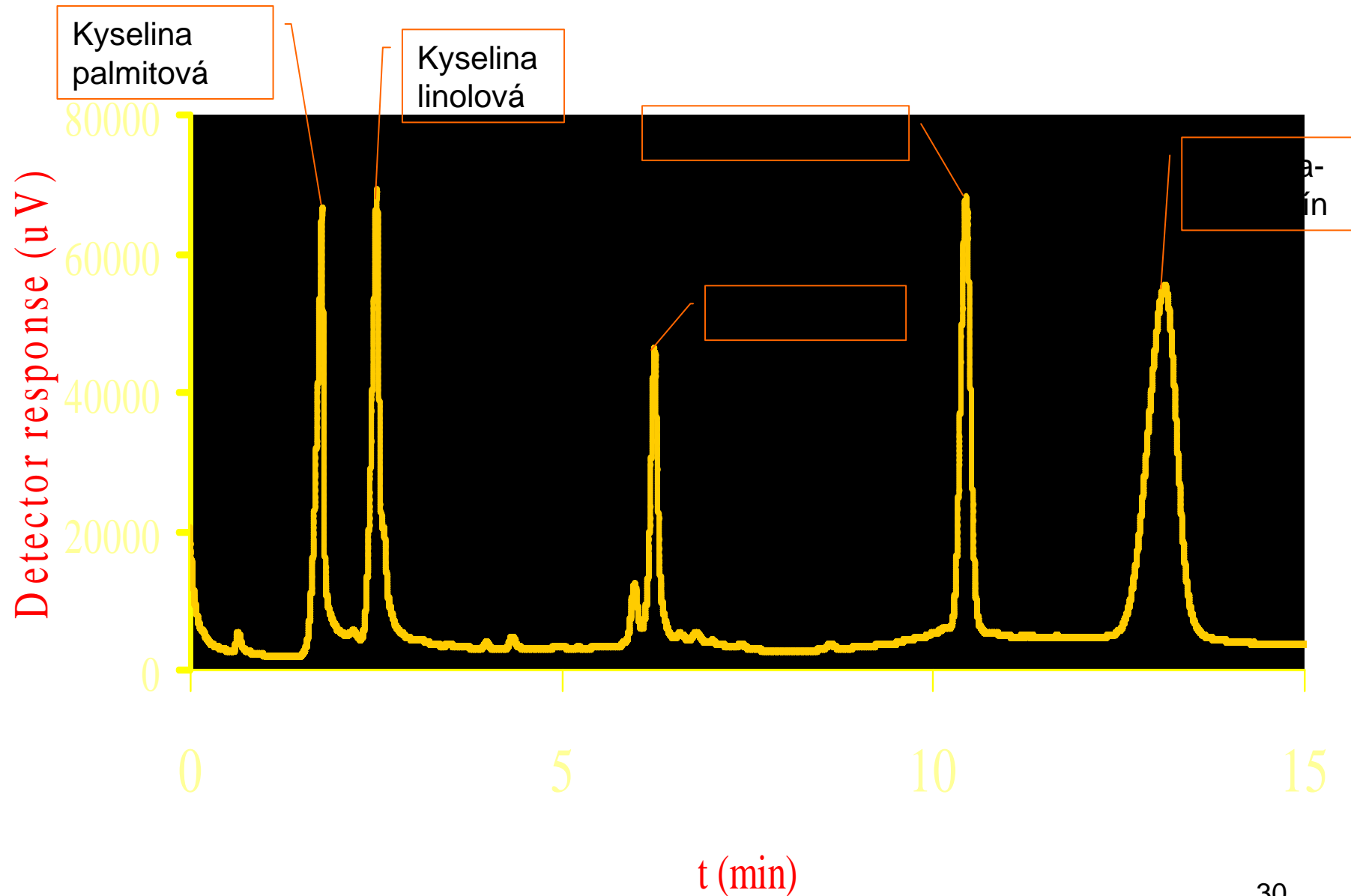
- Charakteristika:

- mobilná fáza: inertný nosný plyn ( $N_2$ , He,  $H_2$ ),
- vzorka: splynenie po dávkovaní,
- delenie – kolóny náplňové (3-5 mm),
  - kapilárne (priemer pod 1 mm),
- detektory: plameňovoionizačný (FID),  
tepelnovodivostný (TCD),  
elektrónového záchytu (ECD)...

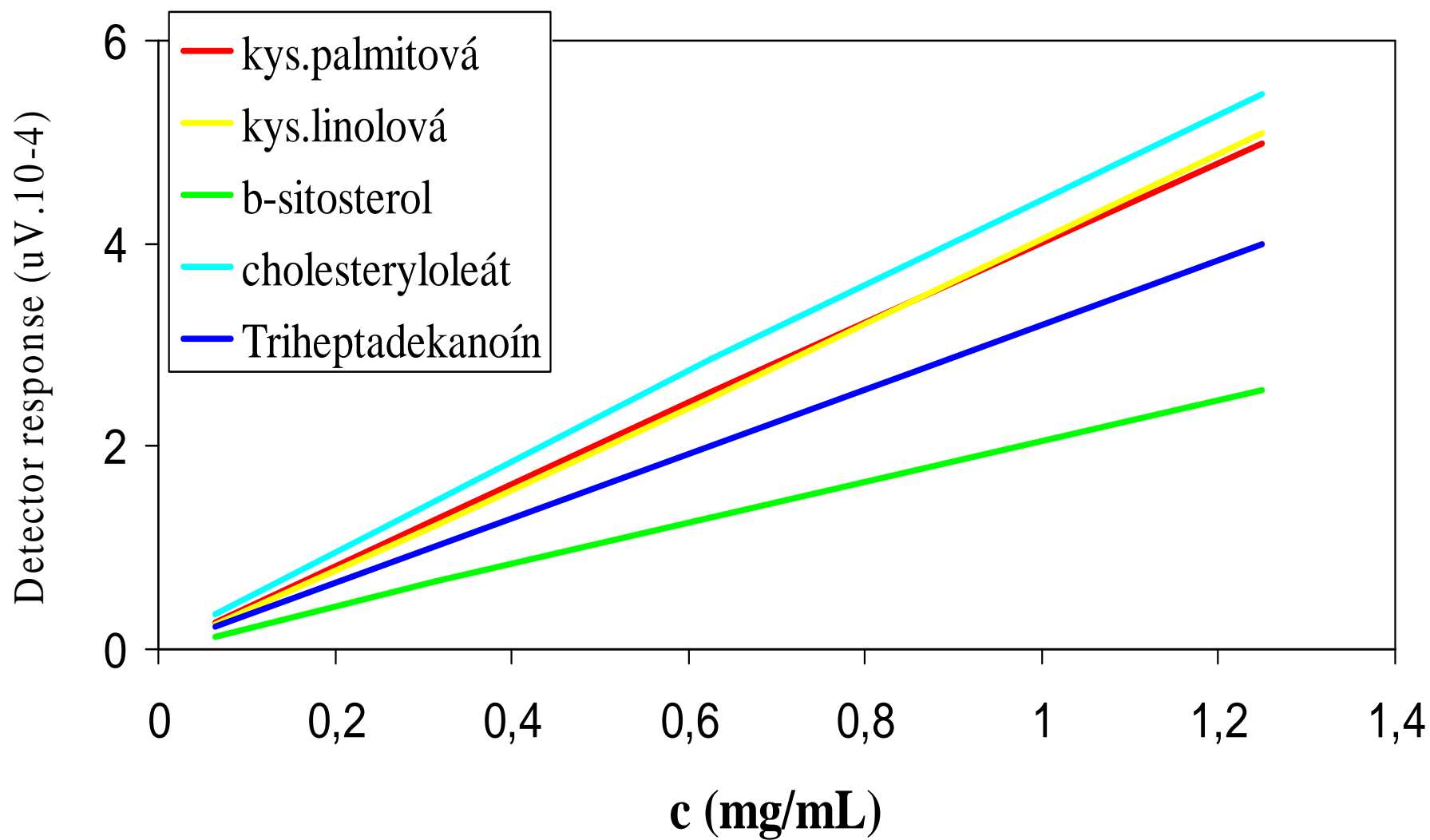
# Plynová chromatografia

- **Použitie:**
  - separácia prchavých a termicky stabilných zložiek, analýza zložiek dreva, produkty pyrolýzy, spaliny, alkohol v krvi.
- **Vyhodnotenie:** (aj pre kvapalinovú chromatografiu)
  - **chromatogram** – retenčný čas vyjadruje kvalitu, výška (plocha) píku kvantitu.

# Chromatogram štandardnej zmesi (GC)



# Kalibračné závislosti štandardných látok



## 3.3. Kvapalinová chromatografia

- Charakteristika:
  - mobilná fáza: kvapalina, rozpúšťadlá a zmesi,
  - pracovná teplota: často teplota okolia,
  - detektory: spektrofotometrické, refraktometrické...
- Vyhodnotenie: ako GC
- Použitie: delenie látok so širokým spektrom molekulových hmotností, látky nemusíme derivatizovať za účelom získania termicky labilných zlúčenín.

## APLIKÁCIE:

- na kontrolu výroby (suroviny, medziprodukty, výrobky)
- na kontrolu životného prostredia
  - pesticídy
  - polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH)
  - polychlórované bifenyly (PCB)
  - mnoho ďalších a to v ovzduší, v pôde, vo vode, v potravinách, v rastlinách a pod.
- v chémii dreva na analýzu
  - extraktívnych látok
  - sacharidov
  - terpénov
  - celulózy
  - hemicelulóz
  - lignínu ap.

## 4. Kontrolné otázky

1. Princíp, rozdelenie a význam elektrochemických metód, kvalitatívna a kvantitatívna analýza.
2. Vlastnosti elektromagnetického žiarenia, polarizované svetlo, polarimetria.
3. UV-VIS spektroskopia, princíp, využitie.
4. Infračervená spektroskopia, princíp, využitie.
5. Hmotnostná spektroskopia, princíp, využitie.
6. Princíp chromatografie, separačné mechanizmy.
7. Plynová a kvapalinová chromatografia.
8. Využitie chromatografických metód.