

tacije kao i prozori na fasadama; gornji otvori suprotno orijentirani od prozora na fasadama; gornji prozori na srednjem (hodničkom) zidu pri sniženom stropu hodnika ili gornji prozori iz hodnika; te dodatni otvori ili prozori na stražnjem zidu učionica.

Za razred standardne veličine, odnosno za određeni broj učenika, danja rasvjeta kroz fasadne prozore daje dovoljno svjetla na klupe, stolove, katedru i ploču ako veličina prozora odgovara dubini učionice i ako Sunčeve svjetlosne zrake direktno ne upadaju u učionicu za vrijeme obuke ili nastave.

Gornji otvori orijentirani kao i prozori na fasadi propuštaju danje svjetlo iz istog smjera do najudaljenijeg reda klupa (stolova) uz zid hodnika. Postoji mala razlika u osvjetljenju između prvog reda klupa uz prozore i zadnjeg reda uz zid hodnika. Preporuča se da taj odnos ne bude veći od 10:1. Zbog kosog krova povećava se indirektna komponenta danje rasvjete jer reflektira direktni svjetlosni tok i doprinosi jednolikom osvjetljenju cijele učionice. Takva je konstrukcija kompliziranija, a gradnja i održavanje skupljje. Mehanizmi za otvaranje gornjih prozora lako se kvara. Djejanje direktnih Sunčevih zraka sprečava se difuznim staklom. Postavljanjem gornjih otvora suprotno orijentiranih od prozora na fasadama nije poboljšan efekt danje svjetlosti, jer oni ne doprinose većem osvjetljenju klupa uz zid hodnika. Isto tako slabe rezultate daju i gornji prozori u zidu hodnika (bilo da je strop hodnika snižen, bilo da se koristi svjetлом s hodnikom). Otvaranje dopunskih otvora na stražnjem zidu učionice jest dopuna direktnoj i indirektnoj komponenti rasvjete. To svjetlo može zablijestati nastavnika ako je dio neba svjetlijih od onog dijela prema kojemu su okrenuti prozori na zidu fasade. Budući da su fasade s prozorima orijentirane najčešće prema jugu, ovi su prozori orijentirani prema istoku ili zapadu, pa danja rasvjeta zasjenjuje radna mjesta.

Od direktnog upada Sunčevih zraka u učionice zaštićuje se ili nepokretnim stalnim zaštitnim sredstvima (isturene ploče iznad prozora, vertikalne i horizontalne lamele ili brisoleji), ili pokretnim platnenim zavjesama i aluminijskim lamelama (venecijanerima).

Prvi način za naše klimatske prilike nije praktičan, jer smanjuje efektivnu visinu prozora i faktor danje rasvjete te zahtijeva dopunsku umjetnu rasvetu (osim u primorskim krajevima s velikim brojem sunčanih dana). Zastori smanjuju visinu gornjeg ruba prozora zbog smještaja mehanizma za njegovo dizanje i spuštanje. Najpodesniji su venecijaneri jer sprečavaju direktan upad Sunčevih zraka, a istovremeno omogućuju prodiranje danje svjetlosti u učionicu te pogled u okoliš. Preporuča se da osvjetljenje učionica bude najviše 500 luksa, a najmanje 200 luksa, tj. faktor danje rasvjete $0,05\cdots 0,1$, a indeks ostakljenja $0,2\cdots 0,4$. Izbor indeksa ostakljenja obavlja se s obzirom na utjecaj orientacije prostorije i klimatskih uvjeta na toplinski režim i faktor f . Boje zidova i namještaja moraju biti svijetle i harmonične (izbjegći tzv. praktične boje na kojima se nečistoća manje primjećuje) da bi se što više reflektiralo svjetlo. U industrijskim pogonima, u kojima se radi u više smjena, te u učionicama u kojima se nastava obavlja u više smjena, umjetnom se rasvetom koristi i danju kada je nedovoljno danje svjetlo. Potrebno je da radna površina ima dovoljno svjetla za određeni rad kao i neposredna okolina u vidnom polju. Boje zidova, strojeva i namještaja moraju biti harmonične — mat površine, tj. na njima se ne smiju zrcaliti prozori ili svjetiljke. Prostori u kojima se radi ili uči moraju se tako graditi da im je osigurana barem tolika danja rasvjeta koliko se preporuča za umjetnu rasvetu tih prostorija. Praktično će danja rasvjeta biti znatno veća od one koja se preporučuje za umjetnu rasvetu.

LIT.: H. Langer, Planen und Gestalten. Erlenbach, Zürich 1952. — Cords-Parchim, Technische Bauhygiene. Teubner Verlag, Leipzig 1958. — N. Despot, Svjetlo i sjena. Tehnička knjiga, Zagreb 1966. — M. Twarowski, Sunce u arhitekturi. Građevinska knjiga (prijevod), Beograd 1969. — Derek Filips, Osvjetljenje u arhitektonskom projektovanju. Građevinska knjiga (prijevod), Beograd 1971. — H. Frielings, Farbe im Raum. Angewandte Farbenpsychologie. Callwey Verlag, München 1974.

S. Hasanagić Z. Jakobović

INSTRUMENTALNE METODE ANALITIČKE KEMIJE, metode analize kemijskog sustava, u kojima se za dobivanje podataka o analitu upotrebljavaju instrumenti. To su većinom složeni uređaji, koji podatke o reagiranju ispitivanog sustava na promjene pobudene reagensima prevode u električni oblik pogodan za registraciju ili dalju elektro-ničku obradu. Za razliku od instrumentalnih metoda, u kemijskim (tzv. klasičnim) analitičkim metodama (v. *Kemijska analiza*) za opažanje ili mjerjenje promjena dovoljni su jednostavni uređaji neelektrične prirode.

U ovom se članku opisuju slijedeće grupe instrumentalnih metoda analitičke kemije: elektrokemijske, optičke i termoke- miski metode, te automatska analiza. Zasebno će biti opisane spektrometrijske metode (v. *Spektrometrija*), radiokemiske metode (v. *Radiokemija*), kromatografske analitičke metode (v. *Kromatografija*), metode u kojima se upotrebljava rendgensko zračenje (v. *Rendgenska tehniku*), te fluorescencija i fosforescencija (v. *Luminescencija*). Neke od instrumentalnih metoda već su opisane: turbidimetrija, nefelometrija i raspršenje svjetla (v. *Električna mjerena*, TE3, str. 590), elektroforeza (v. *Elektrokinetičke operacije*, TE4, str. 397), elektronska mikroskopija (v. *Elektronski mikroskop*, TE5, str. 6) i fotometrija (v. *Fotometrija*, TE5, str. 608).

Analiza je kemijskog sustava vrlo važna djelatnost u istraživačkom radu, tehnologiji, medicini i ekologiji. Neka važnija područja primjene instrumentalnih metoda analize jesu: utvrđivanje sastojina materijala, istraživanje strukture i kvantitativnog sadržaja uzorka, analiza slitina, analiza lijekova, otkrivanje sastava polimera, analiza otrovnih supstancija, određivanje za-gađivača okolice (kao što su npr. teški metali i organski klorni pesticidi), ispitivanje industrijskih otpadnih tvari, određivanje količine različitih elemenata i spojeva u tjelesnim tekućinama i drugo.

Od 1945. godine intenzivno se razvija nova grana analitičke kemije koja nastaje pod utjecajem naglog razvoja elektronike i optike. Kvalitativna i kvantitativna analiza (v. *Kemijska analiza*) danas više nije orientirana samo na kemijske reakcije, već i na pogodne fizičke pojave. Ipak taj drugi princip analize nije nov. G. Kirchhoff i R. W. Bunsen još su 1860. godine objavili rad *Chemische Analyse durch Beobachtung des Spektrums*, u kojem opisuju mogućnost analize primjenom fizičke pojave. Nešto kasnije bilježe se počeci razvoja spektrometrije masa (W. Wien, 1898) i elektrodepozicije (C. Winkler, 1899). U XX stoljeću dolazi do razvoja nekih danas vrlo poznatih analitičkih metoda. Bile su to konduktometrijska titracija (F. W. Kuster, M. Grüters, 1903), fluorescencija pomoću X-zraka (C. G. Barkla, C. A. Sadler, 1907), ultravioletna i vidljiva spektrofotometrija (R. Berg, 1911), difracija pomoću X-zraka (W. H. Bragg, W. L. Bragg, 1913), polarografija (J. Heyrovsky, 1922), radiometrijska titracija (R. Ehrenberger, 1925), spektrografija plamenom fotometrijom (H. G. Lundegardth, 1928), infracrvena spektrofotometrija (J. Lecompte, 1928), neutronска aktivacijska analiza (G. Von Hevesy, H. Levi, 1936), kulumetrijska titracija (L. Székely, Z. Somogyi, 1938), nuklearno-magnetska rezonanca (E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. W. Pound, 1945), spektrografija atomskom apsorpcijom (A. Walsh, 1955) i spektrografija atomskom fluorescencijom (J. D. Winefordner, T. J. Vickers, 1964).

Djelatnost analitičkog kemičara sastoji se od ispitivanja određene tvari ili usavršavanja analitičkog postupka. Te se djelatnosti često međusobno isprepliću. Pojedine faze rada u analitičkoj kemiji jesu: postavljanje analitičkog zadatka, izbor prikladne metode, uzimanje uzorka, priprema uzorka za mjerjenje (npr. otapanje, razrjeđivanje, obogaćivanje i odjeljivanje analita uzorka), mjerjenje, utvrđivanje sastava uzorka, odnosno izračunavanje koncentracije analita i procjena rezultata mjerjenja.

Uzorak je dio tvari, izuzetno cjelovita tvar, o kojoj se traži analitička informacija. *Analit* je sastavni dio uzorka, supstancija koju treba ispitati. To mogu biti atomi (ioni), radikalni, funkcionalne grupe ili molekule (makromolekule). *Matrica* je dio uzorka koji preostaje kad se izuzme analit. Odnos uzorka prema cjelokupnoj količini materijala jest često vrlo malen, pa je stoga pravilno uzimanje uzorka neobično važno. Uzorak za analizu treba biti reprezentant skupa cjelokupne tvari, a to znači da u tom uzorku moraju biti sadržane iste informacije o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu, kao i u cjelokupnoj tvari. Svaka komponenta uzorka je konstituent koji se može klasificirati kao glavna komponenta ($>10\%$ materije), sporedna komponenta ($1\cdots 10\%$) i tragovi ($<1\%$). Tragovi se dalje dijele na

militragove ($10^{-3}\dots1\%$), mikrotragove ($10^{-6}\dots10^{-3}\%$), nano-tragove ($10^{-9}\dots10^{-6}\%$) itd.

Analitička reakcija. Za provođenje analize moraju postojati najmanje tri elementa: analit, reagens i rezultat njihove interakcije. Ti se elementi nalaze u slijedećem odnosu:

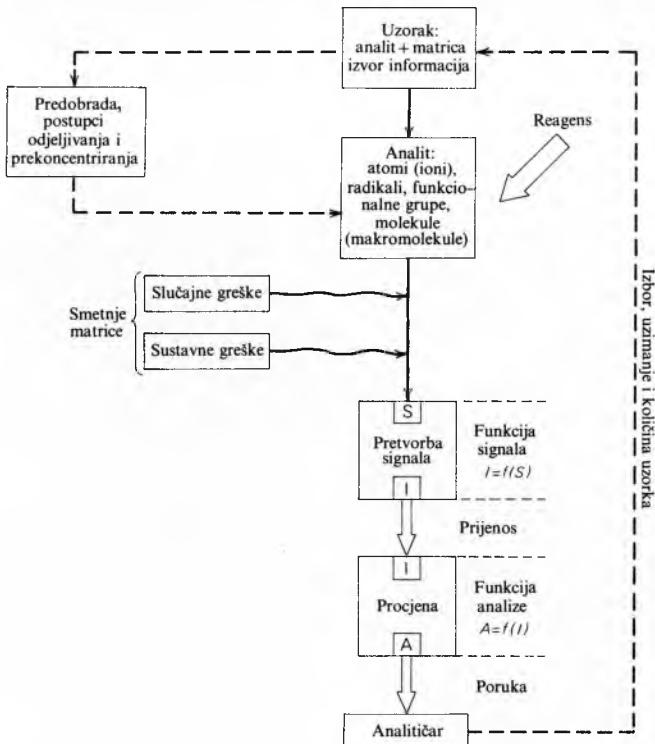
$$\text{analit} + \text{reagens} \rightarrow \text{rezultat interakcije}.$$

Rezultat interakcije posljedica je određene analitičke reakcije koja može biti uzrokovana kemijskim (elementi, ioni, kemijski spojevi, smjese spojeva), fizičkim (elementarne čestice, kvanti zračenja) ili biološkim (organele, stanice, organizmi) *reagensom* kao sredstvom za pobudjivanje pogodnih promjena u analitu.

Analitički signal je fizičko stanje neke obavijesti o analitu, odnosno materijalna predodžba te obavijesti. Rezultat interakcije obično je analitički signal koji može i ne mora biti produkt kemijske reakcije (npr. talog, obojena tekućina, plin). Rezultat interakcije u gravimetriji i volumetriji (v. *Kemijska analiza*) nije analitički signal. U ovim metodama analitički signal jest moment izjednačavanja mase prilikom vaganja (gravimetrija) i moment promjene nekog karakterističnog svojstva indikatora prilikom titracije (volumetrija). U kvalitativnoj kemijskoj analizi analitički je signal određena specifična kemijska promjena, a u kvalitativnoj i kvantitativnoj instrumentalnoj metodi analize analitički je signal određena specifična fizička promjena. U instrumentalnim metodama analize nastoji se, kad je to moguće, pomoću prikladnog pretvornika (npr. fotoelement, termočlanak) analitički signal pretvoriti u električnu veličinu (npr. struja, napon), koja se električnički obraduje, već prema izlaznom obliku na instrumentu (pokazni i zapisni, analogni ili digitalne vrste).

Prema svom postanku analitički signali mogu biti *specifični* i *nespecifični signali*. Specifični analitički signal, signal analita ili neto-signal x_a , konvencionalno se smatra signalom iako to nije, nego je izvedena veličina koja predstavlja razliku dvaju signala: cjelovitog signala uzorka, odnosno grubog signala x_{a+b} i signala slijepog uzorka x_b . Dakle, $x_a = x_{a+b} - x_b$. Signal slijepog uzorka jest nespecifični analitički signal.

Rezultat analize. Analitički podatak o količini analita A dobiva se u pravilu na kraju niza: uzorak → analit → signal $S \rightarrow$ informacija $I \rightarrow$ količina analita A (sl. 1). Između uzorka i rezultata analize često postoje dvije funkcionalne veze: funkcija signala, $I = f(S)$, i analitička funkcija, $A = F(I)$.

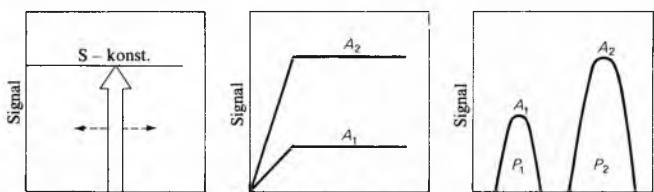


Sl. 1. Shematski prikaz analize. S signal, I informacija, A količina analita

S obzirom na namjenu i vrstu analize signal S , informacija I i količina analita A stoje u različitim međusobnim odnosima. Kako se u kvalitativnoj analizi ne određuje količina analita A , već se samo utvrđuje njegova prisutnost, to će količina analita A , zbog naravi analize, ostati nepoznata. U kvalitativnoj analizi signal S konačni je rezultat analize. Signal tada može biti neposredno (kemijske i vizuelne instrumentalne metode analize) i posredno (većina instrumentalnih metoda analize) opažen i može se izjednačiti s informacijom I . U kvantitativnoj analizi signal i informacija ne mogu se izjednačavati. Informacija je tada izmjerena masa tvari ili volumen standardne otopine titranta (kvantitativne metode kemijske analize), ali S i I nisu povezani funkcijom signala. U kvantitativnim instrumentalnim metodama analize postoji funkcija signala, $I = f(S)$. U ovim metodama signali su, npr., razlika potencijala i razlika intenziteta svjetla, a informacije su tada vrijednost pH i vrijednost ekstinkcije. Funkcija signala često nije linearne prirode. Za nju vrijedi zahtjev da proces stvaranja signala i proces promjene signala moraju biti ponovljivi (reproducibilni). Ponekad funkcija signala ostaje matematički nepoznata. Zbog toga je za proces standardizacije svake instrumentalne analitičke metode vrlo važno da je analitička funkcija linearne prirode barem za neko usko područje količine analita.

Rezultat kvantitativne analize može biti izražen na različite načine, kao informacija I (npr. negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u pH-metriji) ili količina analita A (npr. broj molova analita u spektrofotometriji). Ako je A rezultat analize, tada mora biti poznata analitička funkcija, $A = F(I)$, odnosno $A = f(S)$.

U analizi se upotrebljavaju tri glavne vrste signala. *Vizuelni signal* (sl. 2a) neovisan je o vremenu t i količini analita A . Funkcija signala ne postoji, pa se informacija I pronalazi direktno ($S = \text{konstanta}$). Pokazani signali karakteristični su za metode gravimetrije i volumetrije (titrimetrije). *Signal stanja* (sl. 2b) praktički je neovisan o vremenu t , ali je ovisan o količini analita A . Funkcija signala postoji. Signali stanja karakteristični su, npr. za metode fotometrije otopina, plamene fotometrije, plamene atomske apsorpcijske spektroskopije, polagrafijske i nekih metoda mjerenja potencijala (npr. pomoću elektroda selektivnih na ione). *Zbirni vremenski signal* (sl. 2c) ovisan je o vremenu t i količini analita A . Funkcija signala postoji, a podaci za I i A proporcionalni su nekoj površini P . Ta se vrsta signala pojavljuje u metodama neplamene atomske apsorpcijske spektroskopije, rendgenske fluorescencije, aktivacijske analize i plinske kromatografije.



Sl. 2. Vrste signala. a) vizuelni signal, b) signal stanja, c) zbirni vremenski signal, A količina analita, P površina, S signal

S obzirom na količinu analiziranog uzorka, do sada su se u analitičkoj kemiji razlikovale makrometode, semimikrometode, mikrometode i ultramikrometode. Danas umjesto tih naziva valja upotrebljavati one koje preporučuje IUPAC, Međunarodna unija za čistu i primjenjenu kemiju (tabl. 1). Mikrogram-metode i nanogram-metode upotrebljavaju se kad su uzorci zbog teškoće pripreme ili dobivanja (dijelovi tkiva i stanica, rijetko dostupni materijal, umjetnine), zbog opasnosti za okolicu (radioaktivne, otrovne i eksplozivne tvari), zbog skupocjenosti ili drugih razloga pristupačni u vrlo malim količinama.

Kalibracija i standardizacija. Kalibracija je postupak koji pokazuje ovisnost signala o masi, volumenu ili koncentraciji analita u uzorku. Kalibracijom se mijere signali uzorka točno poznatog sastava i poznate količine analita (standard). Na te-

Tablica 1
ANALITIČKE METODE I MJERILO

Količina uzorka ($-\log g$)	Naziv metode	
	IUPAC*	Raniji naziv
0	Gram-	Makro-
1	Decigram-	Semimikro-, Mezomikro-
2	Centigram-	Polumikro-
3	Miligram-	Mikro-
4	Decimiligram-	
5	Centimiligram-	
6	Mikrogram-	Ultramikro-, Mikro-
7	Decimikrogram-	
8	Centimikrogram-	
9	Nanogram-	Submikro-, Ultramikro-
10	Decinanogram-	
11	Centinanogram-	
12	Pikogram-	Subultramikro-

* Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju.

među tih mjerena izrađuju se krivulje kalibracije, koje služe za grafičko ili matematičko prikazivanje odnosa vrijednosti signala prema koncentraciji standarda i za izračunavanje nepoznate koncentracije analita.

Standardizacija je način kojim se u analitičkim metodama postiže veća sigurnost i bolja preglednost dobivenih rezultata i omogućuje međusobna usporedba analitičkog postupka i dobivenih rezultata analize. Potrebno je standardizirati mjerne jedinice, analitičke procese (faze rada) i obradu podataka. Posebno treba paziti na standardizaciju opsega mjernog područja koncentracije analita i standardizaciju načina mjerena uzorka i standarda. Standardna metoda treba da bude definirana svim objektivno važnim stupnjevima rada, kako za postupak određivanja (od uzimanja uzorka i njegove obrade do mjerena), tako i za postupak ocjenjivanja (matematičko-statistički i heuristički testovi). Tim se testovima mogu utvrditi i objasniti vrste i broj konstanata funkcionalne veze između signala i koncentracije analita, standardno odstupanje metode, granica dokazivanja i grube pogreške mjerena.

Prilikom provjeravanja analitičke metode treba najprije ispitati (analizirati) osnovni analitički sustav (analit bez komponenata koje čine matricu uzorka) da bi se odredio utjecaj osnovnih otopina koje su potrebne za izvršenje analize (pufne otopine, reagens, organsko otapalo itd.) na krajnji rezultat analize. Ako se prilikom takvog mjerena dobije upotrebljiva kalibracijska krivulja za određivanje analita, može se ustanoviti i utjecaj matrice, a time i selektivnost ispitivane analitičke metode prema stranoj tvari. Utjecaj matrice uzorka ustanavljuje se za određene koncentracije analita usporedbom rezultata mjerena osnovnog analitičkog sustava s rezultatima mjerena sustava uzorka s kompletnim sastavom.

Granična vrijednost analita jest najmanja količina (apsolutna vrijednost) ili najmanja koncentracija (relativna vrijednost) analita koja se još može signifikantno razlikovati od slijedeće vrijednosti. Slijepu vrijednost daje mjereno slijepog uzorka u kojem analit nije prisutan. Granična vrijednost analita može se izazvati u kvalitativnom (granica identifikacije) i kvantitativnom (granica određivanja) smislu.

Obrada analitičkih podataka. Analitički podatak je veličina koja je potrebna da bi se shvatila i izrazila analitička informacija. Analitički podaci mogu biti krajnji rezultati ili međupodaci analize. U modernim postupcima analize podaci se obično sakupljaju polumehanizirano. Ponekad se fizička ljudska djelatnost može zamijeniti ili unaprijediti nekim mehanizmom (strojem). Skup tih strojeva i mjernih instrumenata čini automat (v. Automatizacija, TE1, str. 491, i poglavje Automatska analiza u ovom članku).

U procjeni i primjeni pojedinih analitičkih metoda u upotrebi je niz pojmova koji se mogu prikazati brojčano: točnost, preciznost i osjetljivost metode, granica dokazivanja metode, selektivnost i specifičnost metode, sadržaj informacije dobivenog analitičkog podatka itd. Metode obrade, prikazivanja i tumačenja podataka u analitičkoj kemiji temelje se najviše na ma-

tematičkoj statistici i računu vjerojatnosti. U prikazivanju i tumačenju dobivenog rezultata analize ili utvrđivanju karakteristika odabrane analitičke metode u prvom se redu razmatra kolika je vjerojatnost da mjerena vrijednost x_i leži između dviju graničnih vrijednosti x_1 i x_2 , koje su karakteristične granice krivulje raspodjele podataka.

Analitički kemičar primjenjivat će matematičko-statističke metode u rješavanju sljedećih zadataka: osnovna obrada rezultata mjerena (procjena parametra osnovnog skupa i provođenja statističkih testova), određivanje pogreške mjerena (točnosti i preciznosti), utvrđivanje prihvatljivosti i procjene metode analize (kriterij odabiranja metode), kalibracija, računanje osjetljivosti i granične vrijednosti analita, te procjena selektivnosti (specifičnosti) metode.

V. Grdinić

ELEKTROKEMIJSKE METODE

Elektrokemijske metode našle su u analizi široku primjenu. Neke od tih metoda već su opisane: o mjerenu aktiviteta vodikovih iona v. Električna mjerena, TE3, str. 665, a potenciometrija, konduktometrija, kulometrija i selektivne elektrode opisuju se zasebno (v. Kiseline, baze i soli).

Od mnogobrojnih i raznovrsnih analitičkih metoda najčešće se primjenjuje mjerjenje koncentracije vodikovih iona, ne samo u kemiji nego i u srodnim strukama. Najraniji postupak za određivanje pH upotrebljava se još i danas, a temelji se na mjerenu elektromotore sile članka sastavljenog od dvaju polučlanaka, odnosno dviju elektroda. M. LeBlanc je 1893. otkrio vodikovu elektrodu. Konačan oblik dali su joj J. A. Wilson i E. J. Kern 1925. godine. U prvim koncentracijskim člancima za mjerjenje pH upotrebljane su dvije vodikove elektrode, od kojih se jedna nalazila u polučlanku s otopinom poznate koncentracije, a druga u polučlanku s otopinom nepoznate koncentracije vodikovih iona. Potencijal je mjerjen Poggendorfovom metodom kompenzacije. S. Sørensen je jednu od vodikovih elektroda zamijenio kalomskom elektrodom, koju je već prije upotrebljavao F. Kohlrausch. Mjerjenje s vodikovom elektrodom jest najtječnije i u alkalnom području jedino pouzdano, ali rukovanje nije jednostavno. Stoga su nastojanja da se nade prikladniji način mjerjenja dovela do primjene staklene elektrode. M. Cremer je 1906. godinu zapazio da se između otopina različitih koncentracija vodikovih iona odijeljenih tankom staklenom membranom javlja razlika potencijala. F. Haber i Z. Klemensiewicz 1909. godine ustanovili su pravilnost u promjeni potencijala s promjenom pH, sličnu kao i za vodikovu elektrodu. Uočili su mogućnost zamjene vodikove elektrode elektrodom od tiraškog stakla uz kalomsku elektrodu kao drugi polučlanak. Prošlo je relativno mnogo vremena dok se našla vrsta stakla koja je omogućivala selektivno mjerjenje pH, bez obzira na ostale sastojke uzorka (D. A. McInnes i M. Dole, 1929). Osim toga, veliki otpor stakla ograničio je mogućnost mjerjenja potencijala sve do primjene cijevnih voltmetara. Kinidronska elektroda za mjerjenje pH preporučio je E. Biilmann 1920. godine. Mjerjenje pH u uzorcima tla provodili su A. Uhl i W. Kestranek 1923. godine s antimonskom elektrodom.

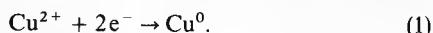
Potenciometrijsku titraciju prvi je opisao R. Behrend 1893. godine. Titracija je otopinu živa(I)-nitrata kalij-kloridom, kalij-bromidom i kalij-jodidom uz živu mjerenu elektrodu i živa/živa(I)-nitrat kao poredbenu elektrodu. Nešto kasnije W. Böttger (1897) određivao je kiseline i baze potenciometrijskom titracijom uz vodikovu elektrodu. Redoks-titraciju halida kalij-permanganatom uz platinsku i kalomsku elektrodu opisao je F. Crotogino 1900. godine. Te titracije su sve do dvadesetih godina ovoga stoljeća bile predmet ispitivanja, te su tek pojavom cijevnih voltmetara mogle poslužiti kao temelj za razradu analitičkih metoda. Upravo su u vrijeme ispitivanja potenciometrijskih titracija razvijeni različiti specifični postupci: primjena polariziranih elektroda (P. Dutoit i G. Weisse, 1911), titracija do potencijala nula (W. D. Treadwell, 1919), bimetalne elektrode (J. C. Hostetter i H. S. Roberts, 1919), diferencijalna titracija (D. C. Cox, 1925) i dead-stop detekcija završne točke (C. W. Foulk i A. T. Bawden, 1926).

Mjerjenje provodnosti za analitičke svrhe preporučili su F. W. Küster i M. Grüters 1903. godine. Razvoju konduktometrijske analize mnogo je doprinio G. Jander (1924–1926). Visokofrekventne titracije istovremeno su uveli J. Foreman i D. J. Crisp te F. W. Jensen i A. L. Parrack (1946).

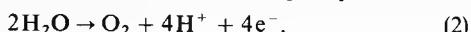
Otkriće polarografije ubraja se među najvažnije doprinose napretku analitičke kemije u ovom stoljeću. Već je G. Lippmann 1873. godine upotrijebio živu u kapilarnom elektrometu kao katodu, a velika količina žive služila je kao anoda. Lippmann se služio takvim uredajem za određivanje napetosti površine polarizirane žive. U istu je svrhu B. Kučera 1903. godine upotrebljavao podignuti rezervoar za istiskivanje kapljica žive kroz kapilaru. J. Heyrovský je 1922. god. prvi opisao elektrolizu s kapajućom živinom elektrodom. U zajednici s M. Šikatom konstruirao je 1925. godine prvi polarograf. Za svoje je zasluge J. Heyrovský 1959. godine primio Nobelovu nagradu za kemiju. Za određivanje vrlo malih količina iona razvili su W. Kemula i Z. Kubík 1957. godine elektrodu s visoko kapljicom žive, što je bio novi smjer u razvoju polarografije. Na temelju Heyrovskýjeva rada razvila se i amperometrija, kojom se posebice od 1936. godine bavio V. Majer.

Elektrogravimetrija. Elektrogravimetrija je analitička metoda u kojoj se elektrolizom iz otopine elektrolita, koja sadrži metalne ione, izlučuje metal na elektrodi i kvantitativno određuje vaganjem. Taj se jednostavan postupak često upotrebljava za određivanje sadržaja metala u legurama i rudama.

Elektrokemijska čelija za elektrolizu sastoji se od posude s otopinom elektrolita (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 363), u koju su uronjene dvije elektrode povezane s vanjskim izvorom električne energije. Između elektroda mora postojati dovoljan napon, tako da struja teče kroz elektrolit i potiče elektrolitičku reakciju na elektrodama. Napon potreban za reakciju (napon razlaganja) slijedi iz procesa na elektrodama. Ako, npr., iz sum-pornikisele otopine bakar(II)-sulfata valja izlučiti bakar na katodi za gravimetrijsko određivanje, na katodi se Cu^{2+} ioni reduciraju elektronima iz vanjskog kruga u metalni bakar:



Na anodi se za vrijeme elektrolize vode otpuštaju elektroni:



tj. oksidiraju se OH^- ioni i razvija se kisik. Potencijali katode E_1 i anode E_2 slijede iz Nernstove jednadžbe (v. *Elektrokemija*, TE4, str. 381). Potencijal katode E_1 određen je izrazom:

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^0]}, \quad (3)$$

gdje je E^0 standardni elektrodnji potencijal elektrode, R plinska konstanta ($8,31434 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T apsolutna temperatura, n broj elektrona prenesenih u reakciji na elektrodi, a F Faradayeva konstanta ($9,648670 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$). Uglate zagrade označuju koncentraciju (točnije aktivitet) oksidirane ili reducirane vrste. Ako se uvrste konstante i prijeđe na dekadske logaritme, Nernstova jednadžba za potencijal katode poprima slijedeći oblik:

$$E_1 = E^0 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^0]}. \quad (4)$$

Konstantna koncentracija ili, točnije, aktivitet metalnog bakra uključen je u standardni elektrodnji potencijal E^0 redukcije Cu^{2+} iona u bakar (redoks-sustav Cu/Cu^{2+}), koji iznosi $0,337 \text{ V}$ (v. *Baterija*, TE1, str. 688). Iz toga slijedi za potencijal izlučivanja na katodi:

$$E_1 = 0,337 + 0,0295 \log [\text{Cu}^{2+}]. \quad (5)$$

Standardni elektrodnji potencijal za elektrolizu vode jest $1,229 \text{ V}$, pa je potencijal anode E_2 definiran izrazom:

$$E_2 = 1,229 + \frac{0,0591}{4} \log \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (6)$$

Za aktivitete vode i plinovitog kisika, koji se razvija uz pritisak od 1 atmosfera ($0,1 \text{ MPa}$), valja uvrstiti jediničnu vrijednost, tako da je potencijal izlučivanja na anodi:

$$E_2 = 1,229 + \frac{0,0591}{4} \log [\text{H}^+]^4. \quad (7)$$

U elektrolizi se odvijaju istovremeno oba elektrodna procesa. Razlika $E_1 - E_2 = E$, jest napon razlaganja elektrolita. Eksperimentalna vrijednost je obično viša:

$$E = (E_1 + \eta_1) - (E_2 + \eta_2) + IR, \quad (8)$$

gdje su η_1 i η_2 prenaponi elektroda, a IR označava pad naponu među elektrodama. Prenapon je suvišak napona s obzirom na vrijednost izračunatu iz Nernstove jednadžbe, koji je potreban za postizavanje izlučivanja metala na elektrodi. Prenapon se javlja i na katodi i na anodi, a jednim je dijelom uzrokovani smanjenjem ili povećanjem koncentracije iona u sloju neposredno uz elektrodu (koncentracijski prenapon, η_k , v. *Elektrokemija*, TE4, str. 385). Prenapon se smanjuje primjenom elektroda velike površine i ograničenjem struje. Miješanje otopine i povišenje temperature također smanjuje koncentracijski prenapon. Visoke vrijednosti prenapona nastaju za vrijeme razvijanja plina na elektrodama, naročito kisika i vodika. Mogu se sniziti smanjenjem gustoće struje i povišenjem temperature. Taj je prenapon ovisan o vrsti metala od kojega je elektroda oblikovana, a donekle i o pH-vrijednosti elektrolita. Razvijanje vodika na katodi često uzrokuje lošiju mehaničku

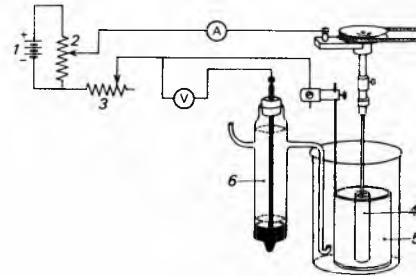
stabilnost taloga i umanjuje točnost određivanja u elektrogravimetrijskoj analizi zbog mogućnosti gubitka taloga. Duščna kiselina ili nitrati dodani u elektrolit oksidiraju vodik i tako sprečavaju razvijanje plinovitog vodika, pa analiza postaje točnija.

Pad napona između elektroda ($I \cdot R$) produkt je jakosti struje, koja teče kroz čeliju, i otpora čelije. Uz slabe struje pad napona bit će malen, a veliki otpor uzrokovat će veliki pad napona među elektrodama. U većini je elektrogravimetrijskih određivanja metala iz vodenih otopina otpor čelije manji od 5Ω , pa se smatra da je pad napona zanemariv. Već uz otpor čelije od 5Ω i struje koja teče kroz čeliju od svega $0,2 \text{ A}$, pad napona između elektroda iznosit će 1 V . Napon valja pozvati da se postigne izlučivanje, ali se pri tom može doseći potencijal izlučivanja nekog drugog sastojka elektrolita. Zbog tog učinka izlučeni talog može biti nečist i rezultati analize netočni.

Katoda, točno odvagnuta prije početka analize, ispore se po završenoj elektrolizi najprije vodom, zatim etanolom ili acetonom, osuši strujom toplog zraka ili zagrijavanjem na 105°C tijekom par minuta i ponovno odvagne. Izlučeni talozi skidaju se s katode otapanjem u odgovarajućim kemijskim reagensima. U mnogim slučajevima (olovo, kositar i drugi) upotrebljava se duščna kiselina (gustoća $1,20$). Katodu valja nakon toga dobro isprati vodom i osušiti, te odvagnuti za slijedeću analizu.

Elektroliza uz stalni napon. Između elektroda održava se stalni napon pomoću baterije i otpornika, ili kombinacijom transformatora i ispravljača izmjenične struje iz mreže. Potencijal elektroda ovisan je o sastojcima elektrolita uključenih u odvijanje procesa (elektroaktivni sastojci). Kako se tijekom elektrolize koncentracija elektroaktivnog sastojka smanjuje, potencijal katode opada prema negativnijim vrijednostima. Pri tom se može dogoditi da se iz elektrolita izluči na katodi i neki drugi metal. Mogućnost istodobnog izlučivanja dvaju ili više sastojaka elektrolita može se smanjiti primjenom niskog ($1 \dots 2 \text{ V}$) i konstantnog napona između elektroda. S relativno čistim otopinama elektrogravimetrija uz konstantan napon daje vrlo točne rezultate i kada je određivani sastojak prisutan samo u količini $0,2 \dots 0,5 \%$.

Elektroliza uz kontrolu potencijala. Potencijal izlučivanja metala iz otopine elektrolita nije ovisan samo o standardnom potencijalu odgovarajućeg redoks-sustava, nego i o koncentraciji metalnih iona u otopini. Kako se tijekom elektrolize koncentracija iona smanjuje, potrebno je nametnuti veći napon za postizavanje kvantitativnog izlučivanja metala. Pri tome se može dogoditi da je postignut potencijal izlučivanja i drugih metalnih iona, te će se i ti metali istovremeno izlučivati.



Sl. 3. Uredaj za elektrolizu uz kontrolu potencijala. 1 akumulator ($4 \dots 6 \text{ V}$), 2 otpornik (30Ω), 3 otpornik ($1 \dots 2 \Omega$), 4 rotirajuća anoda, 5 katoda, 6 referentna kalomelna elektroda, V voltmeter, A ampermeter

Vjerovatnost je takve pogreške to veća što su vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala odgovarajućih redoks-sustava bliže. Pažljivo kontroliranje i reguliranje potencijala katode omogućuje uspješnu primjenu elektrogravimetrije i u takvim okolnostima. Potencijal katode kontinuirano se održava na željenoj vrijednosti, i to ručno pomoću otpornika ili automatski pomoću potenciostata, a mjeri se s obzirom na treću, referentnu elektrodu, smještenu u neposrednoj blizini katode (sl. 3). Katoda je obično cilindrična platinska mrežica, iako

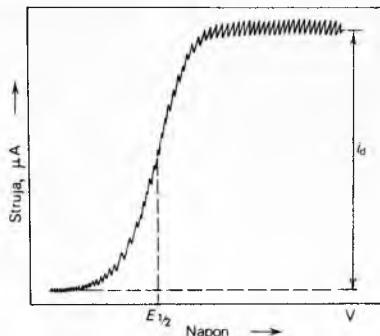
INSTRUMENTALNE METODE ANALITIČKE KEMIJE

se za neka određivanja upotrebljavaju i drugi metali kao srebro, tantal, a ponekad bakar ili mjeđ. Anoda je također građena od platine u obliku valjka ili spirale. Primjenjuje se i anoda koja rotira, pa nije potrebna miješalica. Nedostatak je tog postupka što se smanjuje elektrolitička struja i što se metal sve polaganje izlučuje. U laboratorijskoj se praksi upotrebljavaju i komercijalni instrumenti, npr. automatski elektrolički analizator (Electrolytic Analyzer) proizvod tvrtke E. H. Sargent and Co., automatski uređaj za elektrolizu sa živinom katodom (DYNA-CATH) tvrtke Eberbach Corp. i drugi.

Elektroliza uz stalnu struju. Polaganje izlučivanje metala i dugo trajanje elektrolize uz kontrolu potencijala može se izbjegći održavanjem stalne struje između elektroda. Razlika napona između elektroda i potencijali elektroda polaganje se mijenjaju u tijeku elektrolize. Prisutnost drugih sastojaka, koji se uz radne uvjete mogu izlučiti na katodi, predstavlja i u tom postupku izvor pogrešaka. Međutim, u otopinama koje ne sadrže druge elektroaktivne sastojke, osim onoga koji valja odrediti, postupak je brz, jednostavan i točan.

Polarografija. Polarografija je elektrokemijska analitička metoda za kvalitativno i kvantitativno određivanje kemijskih sastojaka u vodenim i nevodenim otopinama. Polarografija može često uspješno zamijeniti polagane i mukotrpne kemijske postupke za određivanje metala i organskih sastojaka (v. *Kemijska analiza*).

U polarografskoj analizi prati se ovisnost jakosti elektročne struje o naponu nametnutom elektrolitičkoj ćeliji posebne izvedbe (polarografska ćelija). Postepenim povećanjem napona struja ostaje gotovo konstantna dok se ne postigne napon potreban za redukciju jednog od sastojaka otopine. Za vrijeme redukcije struja naglo raste do nove vrijednosti, na kojoj opet ostaje konstantna dok se ne postigne napon potreban za redukciju slijedećeg sastojka. Slijedi ponovni nagli porast struje itd. Nagli porasti struje označavaju se u dijagramu struja-napon (polarogram) kao polarografski valovi ili stepenice (sl. 4). Polarografska ćelija povezana je s pisalom tako da je pomak pera od nule određen količinom struje koja teče kroz ćeliju. Sinhroni motor pomiče papir stalnom brzinom. Polarografski most, koji daje napon ćeliji, također je povezan sa sinhronim motorom, tako da je pomak papira linearna funkcija nametnutog napona.

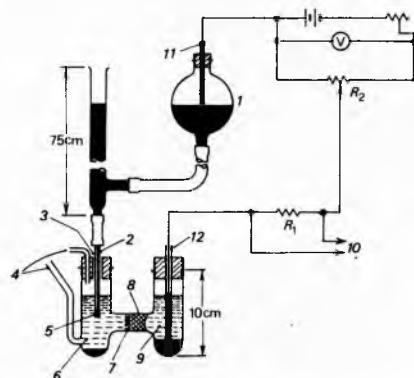


Sl. 4. Tipični polarogram. i_d difuzijska struja,
 $E_{1/2}$ poluvlani potencijal

Polarografski valovi za različite sastojke otopine nalaze se na različitim naponima ($E_{1/2}$), pa se na temelju toga kvalitativno određuju različiti sastojci otopine. Visina stepenice i_d , podatak je iz kojeg se određuje količina prisutnih sastojaka.

Temeljna pojava u polarografiji jest polarizacija i depolarizacija za vrijeme elektrolize (v. *Elektrokemijska analiza*, TE4, str. 386). Elektromotorna sila izvora električne energije (polarizirajući napon) pretvara elektrode u polove galvanskog članka suprotne elektromotorne sile (polarizacijski napon). Za praćenje polarizacije na samo jednoj elektrodi prikladna je elektroda male površine (mikroelektroda), koja se lako polarizira. Druga (referentna) elektroda ima veliku površinu i zbog toga se praktički ne polarizira. Kao mikroelektroda najčešće se upotrebljava kapajuća živina elektroda, tj. niz jednakih kapljica žive promjera $0,5\text{--}1\text{ mm}$, koje se istiskuju i polaganje padaju iz kapilarne

cijevi (sl. 5). Referentna elektroda može biti vanjska (npr. zasćena kalomelova elektroda s elektrolitičkim mostom), ili se neposredno u istoj komori nalazi sloj žive velike površine (unutrašnja referentna elektroda). Mikroelektroda je spojena obično s negativnim polom izvora električne energije kao katoda. Ako je nametnuti napon u ćeliji jednak nuli, mikroelektroda primata potencijal anode s kojom je kratko spojena. Porastom nametnutog napona, potencijal katode raste, ali se potencijal referentne elektrode tijekom elektrolize ne mijenja. Struja ne teče kroz elektrolit. Daljim porastom nametnutog napona postaje potencijal mikroelektrode sve negativniji. Promjene u jakosti struje još nema, elektroda je polarizirana, a polarogram pokazuje horizontalnu liniju. Kada polarizirajući napon postigne vrijednost napona razlaganja elektrolita, elektroda se depolarizira i struja počinje teći zbog elektrodne reakcije prisutnih elektroaktivnih sastojaka (depolarizatora). Potencijal, na kojem se elektroda depolarizira, označava se kao depolarizacijski ili reducirajući potencijal, odnosno potencijal izlučivanja.

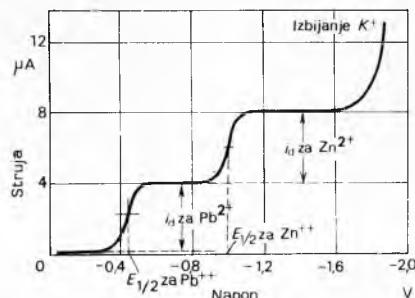


Sl. 5. Polarografska ćelija i temeljni elektročni sklop.
1 rezervoar za živu, 2 kapilarna cijev, 3 prstenasti otvor za izlaženje dušika, 4 dovodi za dušik, 5 kapljica žive, 6 mjerna otopina, 7 pločica od sinteriranog stakla, 8 čep od agarra, 9 referentna elektroda, 10 potenciometar ili pisalo, 11 kontaktne elektrode za katodu, 12 kontaktne elektrode za anodu, R_1 standardni otpornik, R_2 klizni otpornik

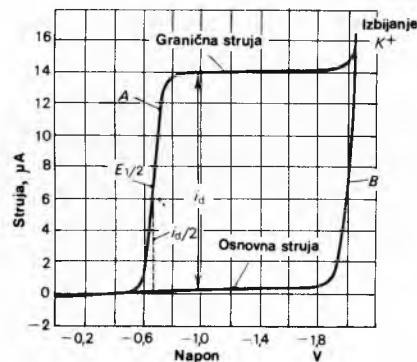
Ioni se na elektrodu izlučuju iz sloja otopine koji se nalazi neposredno uz elektrodu (granični sloj). Elektrodnih procesa su vrlo brzi, pa zbog izlučivanja iona na elektrodu njihova koncentracija u graničnom sloju postaje sve manja. Zbog nastale razlike u koncentraciji između graničnog sloja i preostale otopine, ioni iz otopine stižu u granični sloj difuzijom, čija je brzina proporcionalna toj razlici koncentracija. Kada je difuzija jedini proces, jakost struje proporcionalna je brzini difuzije. Kako se koncentracija iona u graničnom sloju približava nuli, brzina difuzije je sve veća, pa jakost struje raste. Pri velikim vrijednostima nametnutog napona brzina difuzije iona dostiže maksimum i ostaje konstantna, pa je i jakost struje konstantna (granična struja, struja zasićenja). To je stanje potpune koncentracijske polarizacije, a krivulja polarograma ima horizontalan tok. Maksimalna brzina difuzije i odgovarajuća konstantna jakost struje proporcionalne su koncentraciji iona u otopini, pa se na tome temelji kvantitativno određivanje u polarografiji. Na mikroelektrodi koncentracijska se polarizacija postiže strujom od svega nekoliko μA , a tako slabe struje ne mijenjaju bitno koncentraciju elektroaktivnog sastojka u otopini. Slijedeća stepenica u polarogramu pojavit će se kada potencijal katode postigne vrijednost potrebnu za izlučivanje nekog drugog iona. Ponovno će slijediti horizontalni dio krivulje u polarogramu. Krivulja će na kraju vrlo strmo rasti kada nametnuti napon postigne vrijednost depolarizacijskog potencijala metalra iz osnovnog elektrolita (sl. 6).

Polarogram osnovnog elektrolita u kojem nema drugih sastojaka, depolarizatora, pokazuje lagani porast jakosti (osnovna struja) s povećanjem nametnutog napona, iako je elektroda polarizirana (sl. 7). Razlog tom porastu struje jesu onečišćenja sadržana u vodi i u kristaliziranoj soli, koja je upotrijebljena

za pripravu osnovnog elektrolita, te tragovi zraka u otopini elektrolita. Osim toga, i kondenzatorska ili kapacitetna struja (struja nabijanja) kapajuće živine elektrode također uzrokuje postepeni porast jakosti struje. Kondenzatorska struja nastaje zbog stvaranja električnog dvosloja od negativnih i pozitivnih iona adsorbiranih na površini živine kapi.



Sl. 6. Polarogram otopine $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pb}^{2+}$ · $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Zn}^{2+}$ i $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$



Sl. 7. Polarogram Cd^{2+} iona u otopini KCl (osnovni elektrolit). A otopina $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cd}^{2+}$ i $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$, B otopina $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$

Brzina putovanja iona, koji se određuje, prema elektrodi ovisi o difuziji, o djelovanju električnog polja oko elektrode i o adsorpciji iona na površini elektrode. Granična struja je, dakle, suma difuzijske struje i_d , struje putovanja tog iona u električnom polju, adsorpcijske struje i osnovne struje. Struja putovanja iona u električnom polju eliminira se dodatkom osnovnog elektrolita u mnogo većoj koncentraciji ($50 \dots 100$ puta) od iona koji valja odrediti. Ioni osnovnog elektrolita zbog velike koncentracije prenose skoro čitavu struju, ali se pri niskim naponima ne izlučuju na elektrodama. Adsorpcijska struja uklanja se dodatkom neke kapilarnoaktivne tvari (npr. 10% želatine), koja se adsorbuje na površini elektrode. Na taj način difuzijska struja postaje jednaka razlici granične i osnovne struje. Difuzijska struja (u μA) može se izračunati prema Ilkovićevoj jednadžbi:

$$i_d = 607 n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} (c - c_0), \quad (9)$$

gdje je n broj izmjenjenih elektrona po ionu ili molekuli, D koeficijent difuzije iona, m brzina istjecanja žive, t vrijeme kapanja, c koncentracija iona u otopini i c_0 koncentracija iona u graničnom sloju.

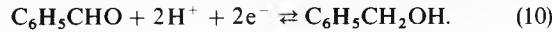
U radu sa stacionarnom elektrodom u mirujućoj otopini visina polarografskog vala ovisi o brzini snimanja. To se može izbjegći primjenom rotirajuće elektrode, miješanjem otopine ili protokom elektrolita preko elektrode.

Na polovici visine polarografskog vala ($i_d/2$) potencijal živine elektrode jest tzv. poluvalni potencijal, $E_{1/2}$. Poluvalni potencijal karakterističan je za svako oksidacijsko stanje nekog elektroaktivnog sastojka, te se na njegovom mjerenu osniva kvalitativna analiza pomoću polarografije. Poluvalni potencijal neovisan je o koncentraciji određivanog iona, o vrsti otapala i osnovnog elektrolita. Na vrijednost poluvalnog potencijala utječe ionska jakost, pH-vrijednost otopine elektrolita, prisut-

nost organskih onečišćenja i prisutnost kompleksirajućih agensa. Poluvalni potencijal za redukciju kompleksa metala općenito je negativniji od potencijala za redukciju iona metala. Pomak poluvalnog potencijala ovisi o stabilnosti kompleksa i koncentraciji kompleksirajućeg agensa. Ako elektrodne reakcije nisu brze i reverzibilne, mijenja se vrijednost poluvalnog potencijala.

Osjetljivost polarografske analize proporcionalna je broju elektrona prenesenih u elektrodnjoj reakciji. Organski spojevi, tijekom čije se redukcije ili oksidacije prenese 6 ili više elektrona, mogu se odrediti u mnogo manjim koncentracijama od iona metala, u čijoj se elektrodnjoj reakciji mijenja svega jedan stupanj u oksidacijskom stanju. U istoj otopini može se odrediti i više sastojaka ako su poluvalni potencijali odgovarajućih elektrodnih procesa odijeljeni bar za 120 mV .

Na kapajućoj živinoj elektrodi može se reducirati ili oksidirati niz funkcionalnih grupa i posredno identificirati spojevi koji sadrže te funkcionalne grupe. Tako se, npr., benzaldehid određuje redukcijom aldehidne funkcionalne grupe u alkoholnu:



Organske reakcije na elektrodi polaganje su i kompleksnije od reakcija anorganskih kationa, pa je teoretska interpretacija polarografskih podataka teža.

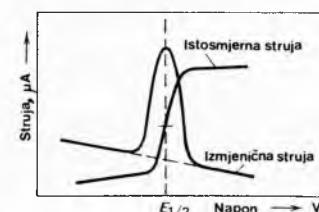
Polarografijom se kationi mogu i oksidirati i mogu se dobiti anodni polarografski valovi, ali se to primjenjuje mnogo rjeđe zbog relativno uskog područja anodnih potencijala, koje se mogu ispitivati s kapajućom živinom elektrodom prije nego što dode do oksidacije elektrode.

Umjesto kapajuće živine elektrode mogu se kao mikroelektrode upotrijebiti i žice ili diskovi malog promjera od platine ili nekog drugog metalova. Takve mikroelektrode prikladne su za rad na pozitivnijim potencijalima. Međutim, s kapajućom živinom elektrodom mogu se postići negativniji potencijali, veći raspon elektroredukcija, pouzdano određivanje vrlo niskih koncentracija elektroaktivnih sastojaka ($10^{-3} \dots 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) i bolja ponovljivost.

U polarografsima za ručno snimanje krivulja struja – napon snima se tako da se potenciometrom postepeno povećava polarizirajući napon, a odgovarajuće vrijednosti za jakost struje očitavaju na galvanometru. Suvremeni polarografi rade automatski i kontinuirano uz bilježenje polarograma pomoću pisala. Ručno snimanje je preciznije i točnije, a automatsko je brže i lakše. Mnogostruka i vrlo raširena primjena polarografije poticala je razvoj brojnih različitih modela polarografa. Razvile su se mnogobrojne i raznovrsne modifikacije osnovne polarografske metode.

U oscilografskoj polarografiji cijelokupno se područje napona prijeđe u vremenu koje odgovara životu jedne kapi na živinoj elektrodi. Krivulja struja – napon prati se na osciloskopu ili na katodnoj cijevi i može se fotografski registrirati. U polarografiji s izmjeničnom strujom periodički se mijenja koncentracija iona (depolarizatora) koji sudjeluju u elektrodnjoj reakciji. Superpozicijom izmjenične struje niske frekvencije i istosmjerne struje povećava se amplituda signala izmjenične struje u području polarografskog vala. Signal postiže maksimum upravo na poluvalnom potencijalu. Struja, koja odgovara polarografskom valu, ispravlja se i prigušuje, a konačni je signal prva derivacija polarografskog vala (sl. 8). Takav strujni impuls mijenja oblik pri prolazu kroz polarografsku celiiju jer je elektrolit kondenzator. Zbog te deformacije pojavljuje se i komponenta impulsne struje suprotnog smjera (v. Elektronika, sklopovi, TE 4, str. 547). U nekim modelima polarografa povećava se osjetljivost potiskivanjem te komponente, npr. sa selektivnim faznim

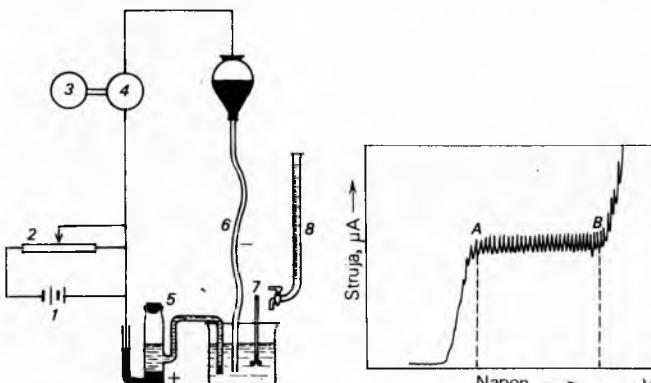
Sl. 8. Usporedba polarograma snimljenih s istosmernom i s izmjeničnom strujom



detektorom (v. *Električna mjerena*, TE3, str. 626). U *impulsnoj polarografiji* nametne se samo jedan impuls kroz nešto duže vrijeme u nekom momentu života živine kapi. U određeno vrijeme nakon nametnuća impulsa samo se jednom mjeri struja. U *inverznoj polarografiji* sastojak se, koji valja odrediti, prvo elektrolizom izluči na elektrodi kao čvrsti talog ili amalgam. Nakon što je elektroliza završena, polaritet struje se promjeni i količina se izlučenog sastojka odredi prikladnim voltametrijskim postupkom. Često se elektroliza provodi u brižno odmjerenu trajanju prema životu živine kapi, a sastojak se određuje snimanjem anodnog polarograma dobivenog amalgama brzim mijenjanjem napona.

Polarografija se primjenjuje za određivanje anorganskih i organskih sastojaka najraznovrsnijih materijala. Tako se, npr., određuju sastojci u legurama, onečišćenja u metalima, elementi u analizi stakla, cink, olovo i titan u pigmentima, bakar, cink, mangan i nitrati u tlu, kadmij, olovo, nikal, cink, bakar, nitrati i kisik u vodi, kositar u prirodnim mastima i dr. U organskim spojevima određuju se peroksidi u ulju, aditivi i antioksidansi u gumi, monomeri u polimerima i plastičnim masama, itd. Određivanje vitamina K₃ i folne kiselina jedan je od primjera primjene polarografije u biokemijskoj, biološkoj i medicinskoj praksi.

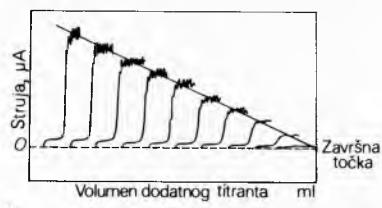
Amperometrijska titracija. U amperometrijskoj titraciji zavrsetak titracije i točka ekvivalencije određuju se polarografskim postupkom. Potrebno je, prema tome, da se početni sastojak ili bar jedan od produkata može oksidirati ili reducirati na mikroelektrodi. Difuzijska struja, koja teče kroz polarografsku ćeliju, bilježi se u dijagramu kao funkcija volumena dodanog reagensa (titranta). Točka ekvivalencije odgovara presjecištu ekstrapoliranih ravnih linija različitih nagiba. Za određivanje točke ekvivalencije dovoljne su mjerne vrijednosti prije i poslije točke ekvivalencije, a ne i u prijelazu. Stoga se mogu primjeniti i reakcije koje nisu potpune, tj. koje ne teku do kraja u jednome smjeru. Velike koncentracije elektrolita ne smetaju u mjerenu, a osjetljivost amperometrijske titracije omogućuje određivanja i vrlo malih količina prisutnih sastojaka. Amperometrijska titracija točnija je od polarografskog određivanja i manje ovisi o radnim uvjetima, karakteristikama elektrode i vrsti osnovnog elektrolita.



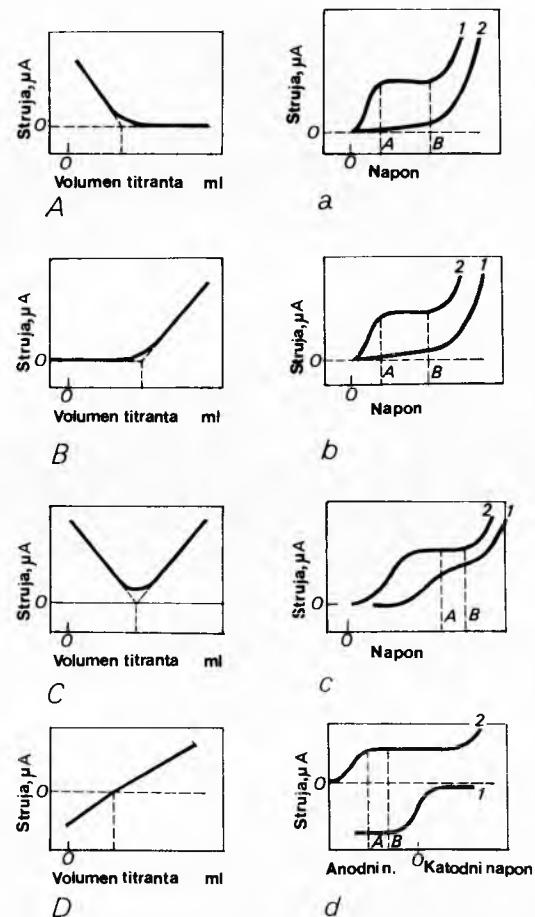
Sl. 9. Shema uredaja za amperometrijsku titraciju. 1 baterija, 2 regulator napona, 3 galvanometar (mikroamperimetar), 4 reduktor osjetljivosti, 5 referentna elektroda, 6 kapajuća živina elektroda, 7 miješalica, 8 bireta za dodavanje titranta

U amperometrijskoj titraciji najčešće se upotrebljavaju kapajuća živina elektroda i rotirajuća platinska elektroda (sl. 9). Napon se za amperometrijsku titraciju izabere tako da ima vrijednost koja odgovara graničnoj struci elektroaktivnog sastojka, npr. napon između točaka A i B označenih na polarogramu Pb²⁺ iona (sl. 10). Dodatkom titranta koji sa Pb²⁺ ionima daje teško topljivi talog (npr. sulfat-ion) smanjuje se jakost difuzijske struje zbog nestajanja Pb²⁺ iona iz otopine. Difuzijska će struja pasti na nulu kada Pb²⁺ ioni budu u potpunosti istaloženi. U polarografskoj titraciji Pb²⁺ iona pola-

rogrami bi trebalo snimati za svaki dodatak titranta (sl. 11). Međutim, amperometrijska titracija mnogo je jednostavnija (sl. 12, A). Tako, npr., ako traženi sastojak nije elektroaktivan, dovoljno je da se izabere elektroaktivni titrant ili titrant koji s traženim sastojkom daje elektroaktivni produkt. U titraciji sulfat-iona s Pb²⁺ ionima struja ostaje na nuli tako dugo dok se svi dodani Pb²⁺ ioni talože sa sulfat-ionima iz otopine. Kada se sulfat-ioni potpuno istalože, dodatak titranta (Pb²⁺ iona) uzrokuje porast jakosti struje (sl. 12, B). Titrirati se, naravno, mora na naponu na kojem Pb²⁺ ioni daju graničnu struju. Ako su i sastojak, koji se određuje, i titrant elektroaktivni, na dijagramu se sijeku dva pravca (sl. 12, C). Sastojak koji daje anodnu graničnu struju može se titrirati titrantom koji daje katodnu graničnu struju. Na dijagramu se dobiva linija sa dva dijela različitih nagiba zbog različitih brzina difuzije sastojka i titranta (sl. 12, D).



Sl. 11. Polarografska titracija olovo(II)-iona sulfat-ionima



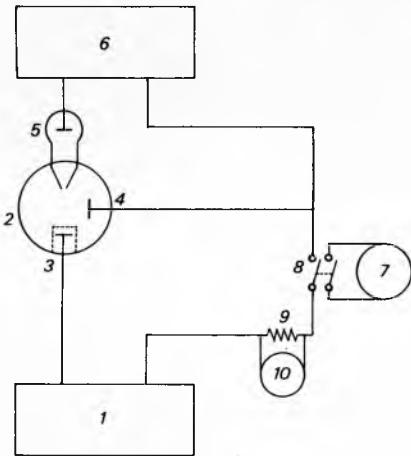
Sl. 12. Krivulje amperometrijske titracije (A, B, C, D) i odgovarajući polarogrami (a, b, c, d) sastojaka koji valja odrediti (1) i titranta (2)

Jedna od modifikacija amperometrijske titracije sastoji se u primjeni dviju stacionarnih mikroelektroda uronjenih u dobro miješanu otopinu. Uz mali nametnuti napon mjeri se jakost struje kao funkcija dodanog volumena titranta. Završna točka je uočljiva zbog naglog porasta struje od nule ili naglog

pada struje na nulu, odnosno zbog minimuma na vrijednosti nula u presjecuštu dviju linija u dijagramu.

Osim za određivanje iona metala u različitim materijalima (npr. staklu), amperometrijska titracija upotrebljava se u farmaciji za određivanje organskih spojeva kao što su alkaloidi i narkotici.

Kronopotenciometrija. Kronopotenciometrija se osniva na mjerenu promjena potencijala elektrode kao funkcije vremena dok kroz elektroličku čeliju s ispitivanom otopinom teče struja stalne jakosti. Do promjene potencijala dolazi zbog elektrodičnih reakcija, tj. zbog izlučivanja elektroaktivnih sastojaka otopine, koje valja analitički odrediti. Potencijal radne elektrode, sloja žive ili platinske pločice površine do 1 cm^2 , mjeri se prema referentnoj zasićenoj kalomelovoj elektrodi. Stalna struja mjeri se trećom elektrodom, koja je najčešće od platine. Elektrode su uronjene u otopinu, koja, osim sastojaka koje valja odrediti, sadrži i osnovni elektrolit. S obzirom na to da elektrodični proces ovisi o difuziji, valja izbjegavati potresanje i miješanje otopine, a treba ukloniti i otopljeni kisik iz otopine prije mjerena. U određenim vremenskim razmacima mjeri se jakost struje, a visokoomskim milivoltmetrom (pH -metrom) mjeri se potencijal između radne i referentne elektrode (sl. 13).



Sl. 13. Shema instrumenta za kronopotenciometriju. 1 izvor istosmjerne struje, 2 kronopotenciometrijska čelija, 3 pomoćna elektroda, 4 merna elektroda, 5 referentna elektroda, 6 osciloskop ili pisalo, 7 uklopni sat, 8 sklopka, 9 otpornik, 10 potenciometar

Uključivanjem izvora struje radna elektroda, spojena kao katoda, poprima negativni potencijal koji odgovara potencijalu izlučivanja elektroaktivnog sastojka na elektrodi. Ako je u otopini prisutno više elektroaktivnih sastojaka, bit će to potencijal sastojka koji se najlakše izlučuje (reducira). Potencijal elektrode ovisi o koncentracijama oksidiranog i reduciranih oblika elektroaktivnog sastojka:

$$E_{\text{katode}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{O}]_0 f_o}{[\text{R}]_0 f_R}, \quad (11)$$

gdje je E^0 standardni elektrodnji potencijal elektrode, n broj elektrona prenesenih u reakciju na elektrodi, $[\text{O}]_0$ početna koncentracija oksidirane tvari, $[\text{R}]_0$ početna koncentracija reducirane tvari, a f_o i f_R su koeficijenti aktiviteta oksidirane i reducirane tvari. Na početku izlučivanja potencijal se naglo mijenja zbog porasta koncentracije reduciranih oblika na površini radne elektrode (sl. 14). Koncentracija oksidiranog oblika elektroaktivnog sastojka u sloju neposredno uz elektrodu stalno se smanjuje, a iz ostataka otopine putuju difuzijom ioni tog sastojka prema graničnom sloju i elektrodi. Potencijal elektrode pri tome postepeno opada. Koncentracija sastojka u graničnom sloju približava se nuli, te nastupa koncentracijska polarizacija elektrode. Potencijal katode postaje sve negativniji dok ne postigne vrijednost potencijala izlučivanja slijedećeg sastojka, koji svojom elektrodnjom reakcijom depolarizira elektrodu. Vrij-

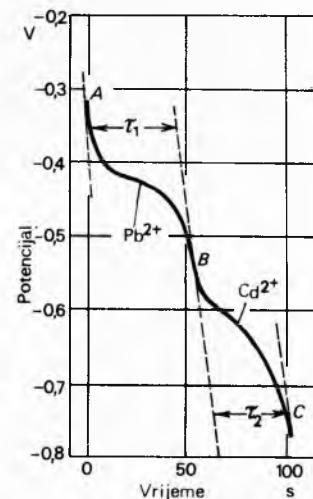
eme potrebno za potpunu depolarizaciju ovisi o faktorima koji utječu na difuzijsku struju i u polarografiji. To se vrijeme označava kao prijelazno vrijeme τ . Ako je prisutan samo jedan elektroaktivni sastojak, vrijedi odnos:

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n F A D^{\frac{1}{2}} c}{2i}, \quad (12)$$

gdje je n broj elektrona prenesenih u reakciju na elektrodi, F Faradayeva konstanta, A površina elektrode, D koeficijent difuzije elektroaktivnog sastojka, c koncentracija tvari, a i jakost istosmjerne struje. Ako su u otopini prisutna dva elektroaktivna sastojka, prijelazno vrijeme onoga koji se prvi reducira odgovara navedenom izrazu, a za drugi sastojak vrijedi:

$$(\tau_1 + \tau_2)^{\frac{1}{2}} - \tau_1^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} n_2 F A D^{\frac{1}{2}} c_2}{2i}. \quad (13)$$

Simboli imaju jednak značaj kao u jednadžbi (12), a indeksi 1 i 2 odnose se na prvi i drugi sastojak.



Sl. 14. Kronopotenciometrijski dijagram za otopinu $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Pb}^{2+}$ i $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cd}^{2+}$

U otopini s više od dva sastojka prijelazno vrijeme ostalih sastojaka je komplikiranija funkcija, jer raniji procesi teku i onda kada novi tek započinju.

Kronopotenciometrijska mjerena primjenjuju se za kvantitativno određivanje sastojaka u koncentracijskom području $10^{-1} \dots 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Ioni metala u rastaljenim solima određuju se kronopotenciometrijskim mjerjenjima u eutektičkoj smjesi kalij-klorida i litij-klorida. Ta se metoda upotrebljava i u analizi tekućih legura i amalgama, a naročito je prikladna za mjerjenje debljine oksidnih slojeva ili zaštitnih prevlaka na metalima. Tako se, npr., komadić metalnog bakra, na čijoj se površini nalazi sloj bakar(I)-oksida, može upotrijebiti kao katoda u kronopotenciometrijskoj čeliji. Nakon uključenja struje stalne jakosti mjeri se potencijal katode prema vremenu. Potencijal će biti gotovo konstantan tako dugo dok se na metalu nalazi sloj oksida. Međutim, potencijal se naglo mijenja kada je sloj oksida potpuno reducirana. Iz izmjerenoj vrijeme t potrebnog za redukciju može se odrediti debljina sloja T iz jednadžbe:

$$T = \frac{itM}{nFA\varrho}, \quad (14)$$

gdje je i jakost istosmjerne struje, t vrijeme, M molekularna masa bakar(I)-oksida, n broj elektrona potreban za reakciju 1 mola, F Faradayeva konstanta, A površina ispitivanog metala i ϱ gustoća sloja.

OPTIČKE METODE

Kemijska mikroskopija. Kemijska mikroskopija je analitička metoda u kojoj se optičkim povećavanjem izdvajaju male čestice tako da se mogu ustanoviti njihovi oblici i mjeriti di-

menzije (v. *Optički instrumenti*). S vrlo malim količinama uzorka mogu se određivati fizička i kemijska svojstva, čime je omogućena kvalitativna i kvantitativna analiza raznovrsnih tvari.

Mikroskopske su metode naročito prikladne za rješavanje analitičkih problema u kojima su dostupne samo male količine uzorka. Međutim, te metode valja ponekad izabrati i kada količina uzorka nije ograničena. Male količine uzorka zahtijevaju i male količine reagensa, što utječe na izbor tih metoda kada valja upotrijebiti teško pristupačan reagens. Rad s lako upaljivim ili eksplozivnim materijalom siguran je u mikroskopskom mjerilu. Metode rada s mikrokoličinama imaju nešumnjivo prednost ako postupak uključuje reakciju tijekom koje se oslobođaju toksične ili korozivne pare. Te su metode ekonomične s obzirom na utrošak vremena, te ponekad omogućuju analizu bez upotrebe mnogo skupljih instrumenata. Ako nije potrebna naročita točnost, mogu se izvršiti kvantitativna određivanja bez vaganja uzorka ili traženog sastojka.

Prvobitno identificiranje spojeva na temelju značajki zamjećenih samo promatranjem ubrzo je prošireno i izvođenjem kemijskih reakcija pod mikroskopom (S. A. Marggraf, 1756). Njihova ekonomičnost rada s malim količinama, nego i činjenica da mikroskopija otvara potpuno nove mogućnosti – kako u svojoj knjizi ističe F. V. Kaspail (1831) – uvjetovala njenu sve šećenju i primjenu. Uz kemičare, naročito se mnogo njome služe mineralozi, koji mikroskopskim metodama nastoje zamijeniti kemijsku analizu za identificiranje minerala (E. Boricky, 1877; E. H. Reinsch, 1881; K. Haushofer, 1885). Princip je kvalitativne mikroanalize od njenih početaka (T. H. Behrens, 1894–1898) utvrđivanje kristalnog oblika produkata dobivenih u reakciji ispitivanog uzorka s reagensima koji daju karakteristične kristalne oblike. Ako optička ili fizička svojstva izvornog uzorka nisu dovoljno izrazita ili jednoznačna, za dokazivanje kationa i aniona u anorganskim, odnosno spojevima u organskoj kvalitativnoj analizi služi niz specifičnih reakcija.

Ispitivanje optičkih, kristalografskih i morfoloških svojstava najraznovrsnijih materijala (tlo, ugljen, koks, rude, minerali, keramika, drvena građa, tekstilna vlakna i dr.) samo djelomično predstavlja područja primjene mikroskopskih metoda. Mikroskopija se upotrebljava za utvrđivanje prisutnosti nedispergiranih aglomerata čađe, koji znatno umanjuju trajnost gume i gumenih proizvoda. Neke od važnijih primjena pri ispitivanju plastičnih masa jesu ispitivanje površinskih značajki, kristaliničnosti, veličine čestica, fizičkih karakteristika, prisutnosti uključaka i više faza, te mjerjenje kristaliničnih točaka topljenja polimera.

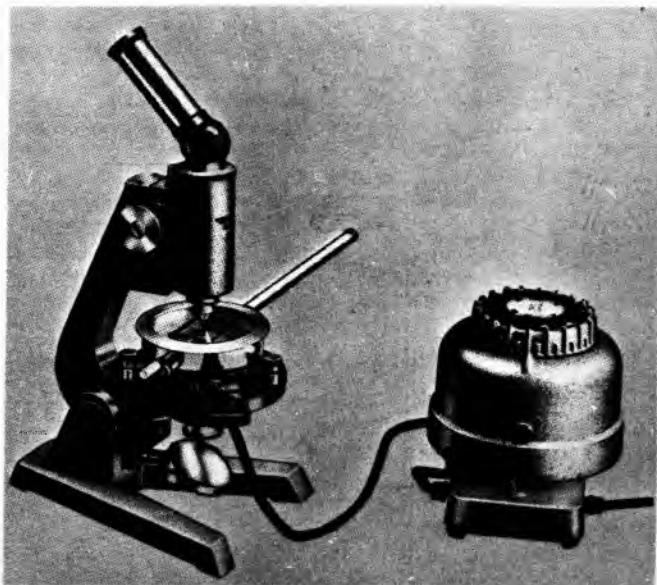
Takva raznovrsnost primjene i njeni učestalost uvjetovale su i razvoj specifičnih postupaka i različito oblikovanih mikroskopa s obzirom na izvore i prirodu elektromagnetskog zračenja, način osvjetljivanja i sl. Razlikuje se desetak posebnih vrsta mikroskopije, od kojih svaka odgovara određenoj namjeni.

Slijedeći primjeri ilustriraju način rada i primjenu kemijske mikroskopije. Prisutnost natrija u kapljici otopine dokazuje se na slijedeći način: kapljica se otopine na mikroskopskom stakalu opreznim zagrijavanjem upari do suha. Nakon što se stakalce ohladilo, preko suhog se ostatka prelije kap zasićene otopine cink-uranilacetata u octenoj kiselini (1:3). Uz prisutnost iona natrija na stakalu pojavljuju se karakteristični kristali natrij-cink-uranilacetata. Topljivi ortofosfati daju sa srebro-nitratom težak, blijedožuti talog, koji ima oblik malih zvijezda, križića ili nakupina sitnih iglica. Kristali su topljivi u dušičnoj kiselini.

Alifatski primarni amini mogu se identificirati mjerjenjem indeksa loma odgovarajućih nitrobarbiturata, koji se izlučuju hlađenjem pomiješanih, prije toga ugrijanih otopina uzorka i nitrobarbiturne kiseline. Oslobađanje mjehurića plinova ili promjena boje i oblika što se zbivaju kao rezultat zagrijavanja mikroskopskog stoliča (sl. 15), te mjerjenje indeksa loma ili optičkog skretanja (v. *Refraktometrija i Polarimetrija* u daljem tekstu) znatno uvećavaju primjenjivost kemijske mikroskopije. Tako se, npr., određivanjem kritične temperature otapanja mogu identificirati organski spojevi, odrediti stupanj čistoće, a u nekim slučajevima i koncentraciju u otopini. U kvantitativnoj se analizi češće primjenjuje određivanje indeksa loma uz usporedbu s odgovarajućim standardima (npr. u analizi farmaceutskih preparata).

Procentualni sastav smjese antipirina i pirimidona može se odrediti mjerjenjem temperature pri kojoj indeks loma ras-

taljenog uzorka odgovara staklenom standardu 1,5502. Za čisti antipirin to je temperatura 147°C, a za čisti pirimidon 92°C. Odnos promjene temperature i sastava smjese je linearan, pa nije teško iz prethodno konstruiranog baždarnog dijagrama odrediti sastav uzorka.



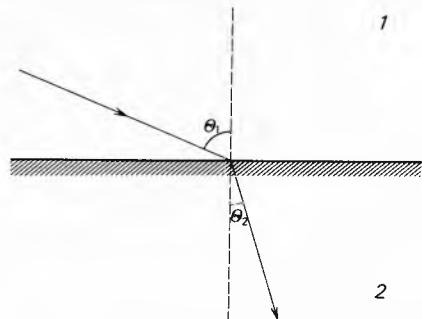
Sl. 15. Mikroskop s kontroliranim zagrijavanjem stoliča regulacijskim transformatorom (prema Koferu)

Refraktometrija. Mjerjenje indeksa loma jest optička instrumentalna analitička metoda koja se primjenjuje za kvalitativna i kvantitativna određivanja u laboratorijskom radu i u kontroli industrijskih procesa.

Na prijelazu elektromagnetskog zračenja iz jedne sredine u drugu s različitom fizičkom gustoćom naglo se mijenja smjer zbož razlike u brzinama prolaza elektromagnetskog zračenja kroz te dvije sredine. To je tzv. lom zračenja, koji je definiran omjerom:

$$\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}, \quad (15)$$

gdje je Θ kut upada ili izlaska elektromagnetskog zračenja iz neke sredine, v brzina prolaza zračenja, a n indeks loma (sl. 16). Ako je brzina $v_1 = c$ (brzina svjetlosti, tj. ako se odnosi na vakuum), indeks loma n_2 jednak je omjeru sinusa kutova upada (Θ_1) i loma (Θ_2).



Sl. 16. Prolaz elektromagnetskog zračenja kroz medije s različitim gustoćama

Brzina širenja elektromagnetskih valova u nekoj tvari, a zbož toga i indeks loma, ovisi o nekoliko fizičkih svojstava. Pokazalo se da je indeks loma povezan s brojem, nabojem i masom vibrirajućih čestica u tvari kroz koju zračenje prolazi. Broj vibrirajućih čestica u spoju određen je brojem atoma i vrstom elektronskih veza. Indeks loma doveo se u vezu i s gustoćom i relativnom molekulskom masom za klase spojeva koje imaju relativno konstantan broj čestica na jedinicu mase.

Korelacije te vrste bile su naročito uspješne u analizi smjesa ugljikovodika i mogu se primijeniti za izračunavanje molarne refrakcije R_m prema jednadžbi L. V. Lorenza i H. A. Lorentza (1880):

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{m}{d} \right), \quad (16)$$

gdje je n indeks loma, m relativna molekulska masa, a d gustoća.

Da se odredi struktura nekog nepoznatog spoja, njegova izmjerena molarna refrakcija uspoređuje se s teorijskim marnim refrakcijama spojeva različitih pretpostavljenih struktura. Teorijska je vrijednost suma refrakcija pojedinih atoma uvećana za dodatne iznose koji odgovaraju nezasićenim vezama, prstenovima ili drugim grupama. Vrijednosti za elemente, strukturne jedinice i konjugirane sustave lako su pristupačne u stručnoj literaturi. Ustanovilo se, naime, da molarna refrakcija pravilno raste s porastom broja ugljikovih atoma u homolognom nizu. Ta je činjenica dovela do zaključka da se molarna refrakcija nekog spoja može smatrati sumom refrakcijskih inkremenata pojedinih atoma, te da je unutar određenih granica doprinos svakog atoma isti u svakoj molekuli. Ti se inkrementi za pojedine atome mogu izračunati iz marnih refrakcija niza čistih spojeva, a zatim upotrijebiti za računanje marnih refrakcija drugih spojeva, bez mjerjenja. Npr., atomski inkrementi za zasićeni ugljik, nepolarni vodik i eterški kisik iznose 2,42, 1,10 i 1,64. Prema tome slijedi teorijska molarna refrakcija za dietileter:

$$R = (4 \times 2,42) + (10 \times 1,10) + (1 \times 1,64) = 22,32.$$

Iz eksperimentalnih vrijednosti za indeks loma i gustoću dietiletera dobivena je molarna refrakcija 22,58, što se vrlo dobro slaže s izračunatom vrijednošću. Refrakcijski inkrementi mogu se pripisati i veznim elektronima. Tako je molarna refrakcija spoja C_3H_8 suma inkremenata za dvije C–C veze i osam C–H veza.

Obje te metode omogućuju dobru aproksimaciju marnih refrakcija mnogih spojeva i pokazale su se korisnima u provjeri struktura organskih spojeva. Osim indeksa loma i marnih refrakcije, za karakteriziranje spojeva upotrebljava se i disperzija tekućine:

$$v = \frac{n_D - 1}{n_F - n_c}, \quad (17)$$

gdje je n_D indeks loma uz natrijevu D-liniju ($\lambda = 589 \text{ nm}$), n_F indeks loma uz plavu liniju vodika ($\lambda = 486 \text{ nm}$), a n_c indeks loma uz crvenu liniju vodika ($\lambda = 656 \text{ nm}$). Parcijalna disperzija, tj. $n_F - n_c$ može se naći u tablicama. Specifična disperzija dobiva se dijeljenjem parcijalne disperzije s gustoćom. Najčešće se ta vrijednost množi sa 10^4 da se izbjegnu mali brojevi:

$$\delta = \frac{n_F - n_c}{\varrho} \cdot 10^4. \quad (18)$$

Instrumenti za mjerjenje indeksa loma, refraktometri (v. *Optički instrumenti*), točni su i rad s njima je jednostavan. Instrumenti za laboratorijska mjerena razlikuju se od uređaja za kontrolu procesa, iako se neki laboratorijski instrumenti upotrebljavaju u industrijskim pogonima, a uređaji za procesnu analizu kao monitori u laboratorijskim procesima. Većina laboratorijskih instrumenata radi na principu mjerena kritičnog kuta, tj. na mjerenu kuta loma u uzorku kad je kut upadnog zračenja $90^\circ (\sin \Theta_1 = 1)$.

Izmjerena vrijednost indeksa loma ovisi o temperaturi i valnoj duljini zračenja, pa ih za vrijeme mjerena valja kontrolirati i navesti uz podatak o indeksu loma (npr. n_D^{20} jest vrijednost indeksa loma izmjerena uz D-liniju natrija pri 20°C). Promjena tlaka je važna samo prilikom rada s plinovitim uzorcima i prilikom naročito točnih mjerena indeksa loma tekućih supstancija. Mjerjenje indeksa loma s obzirom na zrak umjesto na vakuum mnogo je lakše, pa je i većina podataka navedenih u literaturi izmjerena uz laboratorijsku temperaturu i tlak. Indeks loma n_D izmjerjen s obzirom na zrak, uz ubo-

čajene laboratorijske uvjete, može se prevesti u indeks loma s obzirom na vakuum slijedećim odnosom:

$$n_{\text{vak.}} = 1,00027 n_D. \quad (19)$$

Takvo je preračunavanje potrebno samo prilikom vrlo točnih mjerjenja.

Refraktometri se moraju povremeno kalibrirati. Kalibrira se sa čistim tekućim supstancijama, npr. s vodom ($n_D^{20} = 1,3330$), toluenom ($n_D^{20} = 1,4969$) i metilcikloheksanom ($n_D^{20} = 1,4231$). Stakleni standard, koji se dobiva zajedno s instrumentom, također može poslužiti za tu svrhu. Eventualne razlike između indeksa loma standarda i očitanja na skali refraktometra primjenjuju se kao aritmetičke korekture u daljim mjerjenjima.

Uz gustoću, talište i vrelište, indeks loma je fizička konstanta kojom se opisuje određena kemijska vrsta. Iako nije specifično svojstvo, malo spojeva ima istovjetne indekse loma pri određenoj temperaturi i valnoj duljini zračenja. Prema tome, indeks loma može poslužiti za potvrdu identiteta spoja, naročito ako je povezan s talištem, vrelištem, elementarnom analizom i spektrometrijskim podacima. Za većinu je tekućih kemijskih spojeva indeks loma $1,3 \dots 1,8$, a za čvrste spojeve $1,3 \dots 2,5$ ili više. Indeks loma je jedva nešto veći od 1 za plinovite spojeve uz uobičajene uvjete mjerjenja. U kontrolnoj analizi tekućina potrebna je točnost $6 \dots 7 \times 10^{-5}$, dok je obično potrebno mjeriti s točnošću 2×10^{-4} . Za dokazivanje nečistoća u uzorku mjeri se razlika između indeksa loma uzorka i čistog standarda, pa je tada potrebno mjeriti razlike od 1×10^{-6} , pa i manje (diferencijalna mjerjenja).

Refraktometri za procesnu analizu. Direktno mjerene indeksa loma i mjerene razlike indeksa loma uzorka i standarda primjenjuje se u kontroli industrijskih kemijskih procesa. Često se upotrebljavaju instrumenti s automatskim bilježenjem, a električni signal aktivira kontrolne uređaje koji mijenjaju varijable procesa i sastav uzorka, ili pak potiču alarmne uređaje. Refraktometri za direktno mjerene u procesnoj kontroli općenito su konstruirani tako da se snop zračenja mjeri fotoumnoživačkom katodom. Električni signal može se zatim početi i upotrijebiti za vraćanje refraktometra na polazne ravnotežne uvjete. Indeks loma uzorka proporcionalan je električnom signalu i može se očitati na brojilu ili zabilježiti pisalom.

Procesni instrumenti konstruirani za mjerene vrijednosti indeksa loma u uskom području mogu se s obzirom na točnost mjerena usporediti i s najboljim laboratorijskim instrumentima, ako postoji adekvatni sustav za kontrolu temperature. Refraktometri za mjerene razlike između indeksa loma referentne tvari i uzorka iz procesnog toka (diferencijalni refraktometri) ne zahtijevaju strogu kontrolu temperature i omogućuju osjetljivije mjerene indeksa loma od običnih refraktometara za direktno mjerene. Izlazni signal iz diferencijalnih instrumenata može se bilježiti i može se lako provesti automatska procesna kontrola.

Primjena refraktometrije. Refraktometrija se primjenjuje za kvalitativnu analizu anorganskih i organskih tvari u plinovitom, tekućem i čvrstom stanju. Najčešća primjena je identificiranje organskih tekućina. Opsežne tablice s vrijednostima indeksa loma mnogobrojnih spojeva objavljene su u različitim priručnicima i vrlo su korisne prilikom kvalitativnog identificiranja.

Mjerene je indeksa loma često najjednostavniji, najprikladniji i najbrži način za određivanje sastava binarnih tekućih i plinovitih smjesa. Obično između indeksa loma i nekog parametra koncentracije postoji linearan odnos, bar za ograničeno koncentracijsko područje. U vodenim otopinama dobiva se linearan baždarni dijagram ako se koncentracija otopljenog sastojka izražava u gramima/100ml otopine. Za smjese organskih tekućina češće je linearost u izražavanju koncentracije u volumenim postocima. U mnogo slučajeva potrebno je konstruirati baždarne dijagrame za promatrani binarni sustav, koristeći očišćene uzorke komponenata. Ako odnos koncentracije i indeksa loma nije linearan, najčešće rezultate daje interpolacija s kalibracijske krivulje. Ako se konstruiraju točni grafički prikazi indeksa loma kao funkcije marnih frakcija za određenu binarnu smjesu, brzo i jednostavno mjerene indeksa loma dostaje za točnu analizu uzorka.

Refraktometrija je vrlo prikladna za mjerjenje djelotvornosti odjeljivanja binarnih ili složenijih smjesa adsorpcijom, ekstrakcijom, destilacijom, termičkom difuzijom ili drugim metodama. Može se primijeniti kako u razvoju i evaluiranju tih metoda u laboratoriju tako i za praćenje i kontrolu procesa odjeljivanja u industrijskim pogonima. Tako se, npr., odjeljivanje tekućina adsorpcijom na stupcima prati refraktometrijskim mjerjenjima. Refraktometri s pisalom, koji bilježe indeks loma tekućine sa stupca (effluensa), mogu se upotrijebiti za aktiviranje prijenosnika na automatskim sabiračima frakcija, tako da se posebno sakupljaju (ili se uklanjuju) frakcije čistog otapala, a posebno frakcije koje sadrže odijeljene sastojke. U određenim slučajevima, kad se adsorbira samo jedan sastojak ili klasa sastojaka, refraktometrija služi za njihovo brzo i točno određivanje. Ti se postupci mogu primijeniti i uz druge metode odjeljivanja (v. *Kromatografija, Izmjena iona*).

Specifična refrakcija i molarna refrakcija primjenjuju se također za kvantitativna određivanja. Npr., specifična refrakcija nekih silikatnih stakala mijenja se linearne s molarnim postotkom SiO_2 od 50...90%. Točno određivanje sadržaja silicija u tim staklima može se provesti mjerenjem indeksa loma i gustoće. Specifična refrakcija upotrebljava se i za mjerjenje nezasićenosti u biljnim uljima te stupnja fluoriranja u parafinskim uljima, dok se molarna refrakcija mnogo primjenjuje u naftnoj industriji za određivanje postotka aromatskog ugljika u smjesama ugljikovodika. Karakteristični pokazatelji, korisni u analizi frakcija nafte, jesu također i odnos indeksa loma, gustoće i temperaturnog koeficijenta gustoće, promjena indeksa loma s valnom duljinom zračenja, odnos indeksa loma, gustoće i relativne molekularne mase, te odnos viskoziteta, indeksa loma i gustoće. Uz to, i sam mjerjenje indeksa loma služi za kemijsko karakteriziranje čvrstih produkata nafte i za analizu frakcija nafta i naftnih proizvoda, a zatim i raznovrsnih drugih materijala, npr. transparentnih plastičnih masa, filmova na staklu, alkana i njihovih halogeniranih derivata. Nadalje, indeks loma povezan je s karakteristikama prirodnih masti, kao što su nezasićenost, relativna molekulска masa, sadržaj slobodnih masnih kiselina i sadržaj hidroksilne grupe. Stoga se refraktometrija primjenjuje za identificiranje i mjerjenje sadržaja ulja u sjemenkama koje sadrže ulje (npr. lan) i u brašnu pripravljenom iz njih. Indeks loma ne služi samo kao pokazatelj za određivanje sadržaja masti izvornih materijala nego i kao test za kontrolu procesa hidrogeniranja.

U čistim otopinama šećera indeks loma je neposredna mjeđu koncentracije šećera. Indeksi loma otopina šećera različitih koncentracija izmjereni na 20°C mogu se naći u tablicama. Ako mjerjenje nije izvršeno na 20°C, valja primijeniti korekciju, također pristupačnu u odgovarajućoj tablici. Mjerenjem indeksa loma određuje se i voda u živežnim namirnicama.

Od laboratorijskih primjena valja spomenuti identificiranje organskih spojeva određivanjem indeksa loma rastaljenog uzorka na određenoj temperaturi (v. u ovom članku poglavje *Kemijska mikroskopija*) i određivanje nealbuminskih sastojaka seruma, ukupnih globulina, netopljivih globulina, albumina i ukupnih albumina.

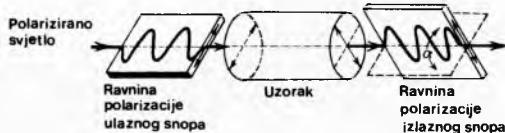
Polarimetrija. Polarimetrija je instrumentalna analitička metoda koja obuhvaća mjerjenje zakretanja ravnine polariziranog svjetla koje prolazi kroz neki optički anizotropni medij. Temelji polarimetrije ustanovljeni su prije više od stotinu godina i od tada se ona upotrebljava u istraživačkoj i rutinskoj analitičkoj radu.

Snop linearne polarizirane svjetlosti može se prilikom prolaza kroz neki medij smatrati rezultantom lijevo i desno cirkularno polarizirane komponente (v. *Optika*). Komponente su koherentne sa suprotnim smjerom rotacije, pa se po izlasku iz medija ljevokretna i desnokretna komponenta zbrajaju, dajući izvorni snop polariziran u jednoj ravnini. Ako je medij optički anizotropan, indeksi loma ljevokretni i desnokretni komponente nisu identični, tj. brzine prolaza komponenata kroz medij su različite. To uzrokuje razliku u fazama između komponenata snopa, tako da je nakon izlaska iz medija ravnina polarizacije rezultirajućeg snopa zakrenuta prema izvornom, ulaznom snopu, tj. medij je optički aktivovan (sl. 17). Prema

Fresnelovoj jednadžbi, kut zakretanja ravnine polarizacije (u radijanima na jedinicu duljine) jest:

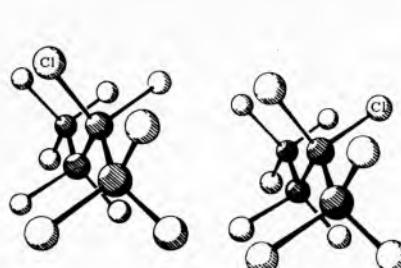
$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_R), \quad (20)$$

gdje je λ valna duljina ulaznog zračenja, a n_L i n_R indeksi loma lijevo i desno cirkularno polarizirane komponente.

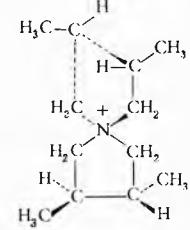


Sl. 17. Shematski prikaz zakretanja ravnine linearne polarizirane svjetlosti tijekom prolaza kroz optički aktiviran uzorak

Značajka anizotropnog, optički aktivnog medija jest asimetrična građa. Razlikuju se dvije vrste optički aktivnih medija: a) optički aktivni kristali, koji svojstvo optičke aktivnosti gube taljenjem, otapanjem ili prevođenjem u parovito stanje (npr. kristali kvarca); b) spojevi s optički aktivnim molekulama, koji zadržavaju svojstvo optičke aktivnosti bez obzira na fizičko stanje, jer je asimetrična građa značajka molekule. Kemijска polarimetrijska analiza odnosi se upravo na tu drugu vrstu. Temeljni uvjet za optičku aktivnost jest geometrijska struktura molekule, koja se ne može poklopiti sa svojom zrcalnom slikom (sl. 18). Oblici istog spoja koji odgovaraju zrcalnim slikama jesu enantiomeri. Fizička su svojstva obaju oblika identična, osim što zakreću ravninu linearne polarizirane svjetla u jednakom iznosu, ali u suprotnome smjeru. Smjesa jednakog broja molekula enantiomera optički je inaktivna (racemična smjesa). Fizička svojstva racemične smjesi različita su od fizičkih svojstava čistih enantiomera (talište, topljivost, gustoća).



Sl. 18. Zrcalne slike molekule 2-klorbutana



Sl. 19. Primjer optički neaktivne molekule s asimetričnim atomima ugljika

Molekule u kojima se nalazi ugljikov atom povezan sa četiri međusobno različita supstituenta optički su aktivne. I molekule bez asimetričnog ugljikovog atoma pokazuju optičku aktivnost ako je molekula u cjelini asimetrična. Takva je, npr., molekula heksahelicena, koja se sastoji od 6 kondenziranih benzenskih jezgara, od kojih prva i posljednja ne leže u ravnini, pa molekula ima karakter navoja, koji može biti lijevi ili desni. Međutim, molekula ne pokazuje optičku aktivnost, iako su prisutni asimetrični ugljikovi atomi, ako je prostorni razmještaj u molekuli takav da se optičke aktivnosti pojedinih asimetričnih centara međusobno poništavaju (sl. 19).

Uobičajena veličina za opisivanje optičke aktivnosti jest specifično optičko zakretanje (specifična rotacija):

$$[\alpha]_D^T = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}, \quad (21)$$

gdje je α izmjereno zakretanje (rotacija) ravnine linearne polarizirane svjetlosti, T temperatura °C prilikom mjerjenja, λ valna duljina upotrijebljene svjetlosti, l duljina puta svjetlosti kroz otopinu (1 dm), a c koncentracija uzorka (1 g/100 ml otopine). Za čiste tekućine specifično optičko zakretanje jest:

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{l \cdot d}, \quad (22)$$

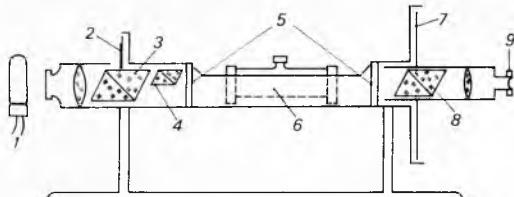
gdje je d gustoća tekućine u g cm^{-3} . Za označivanje smjera zakretanja ravnine polarizacije udesno (u smjeru kazaljke na satu), odnosno ulijevo (suprotno od smjera kazaljke na satu), upotrebljavaju se znakovi +, odnosno −, ili oznake d (dexter), odnosno l (laevus). Molarno zakretanje Φ prikladnija je veličina, jer omogućuje usporedbu na temelju odnosa molova:

$$\Phi = \frac{[\alpha]_l^t \cdot A}{100}, \quad (23)$$

gdje je A relativna molekularna masa ispitivane supstancije. U Međunarodnom sustavu jedinica (SI) preporučuju se slijedeće veličine, simboli i jedinice: kut optičkog zakretanja, α , rad; specifična moć optičkog zakretanja, $\alpha_m = \alpha \cdot V/(m \cdot l)$, $\text{rad m}^2 \text{kg}^{-1}$; molarna moć optičkog zakretanja, $\alpha_n = \alpha/(c \cdot l)$, $\text{rad m}^2 \text{mol}^{-1}$. Umjesto uvrježenog simbola $[\alpha]$, pravilan način iskazivanja rezultata mjerenja bio bi, npr., $\alpha(589,3 \text{ nm}, 20^\circ\text{C}, 10 \text{ g dm}^{-3} \text{ u H}_2\text{O}, 10 \text{ cm}) = 1,160 \text{ rad}$. Grafički prikaz ovisnosti molarног zakretanja o valnoj duljini svjetlosti u području 700–250 nm jest krivulja optičke rotacijske disperzije (v. Spektrometrija).

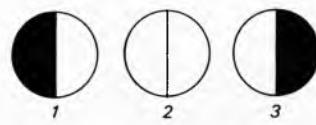
Indeksi loma naglo se mijenjaju kad valna duljina svjetlosti odgovara apsorpcijском maksimumu kromofora povezаног s optičkom aktivnosti (Cottonov efekt). Zbog toga se dobivaju anomalne krivulje optičke rotacijske disperzije s izraženim maksimumima i minimumima, suprotno s ravnomjernim krivuljama bez takvog kromofora. U blizini optički aktivnih apsorpcijских vrpca razlikuju se molarni koeficijenti apsorpcije lijevo i desno polariziranog snopa. Njihova se razlika može mjeriti (cirkularni dihroizam) i predstavlja važan analitički podatak (v. Spektrometrija).

Uređaj za mjerjenje zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti (polarimetar) sastoji se od izvora svjetlosti, polarizatora (koji polarizira ulaznu svjetlost), ćelije s uzorkom i analizatora, pomoću kojeg se određuje kut zakretanja svjetlosti nakon prolaza kroz uzorak (sl. 20). Prvobitni način za dobivanje monokromatskog snopa svjetlosti, unošenjem natrijevih soli u plamen i eliminiranjem svih valnih duljina, osim D-linije ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$), prikladnim filtrom, zamijenjen je kasnije svjetilkama s parama natrija i filtrom koji propušta samo D-liniju, odnosno svjetilkama sa živinim parama i sustavom filtera koji propuštaju samo svjetlost valne duljine 546 nm. Kao polarizator i analizator najčešće se upotrebljavaju Nicolove prizme (v. Optika). Ukrštene prizme polarizatora i analizatora bez uzorka daju najmanji intenzitet svjetla. Smještanjem optički aktivnog uzorka između ukrštenih prizama povećava se intenzitet svjetla, koji se može poništiti zakretanjem analizatora. Kut zakretanja analizatora odgovara optičkoj rotaciji uzorka. Okom se ne može točno odrediti najmanji intenzitet svjetla, pa su polarimetri opremljeni uređajima za zatamnjivanje polovice vidnog polja. Na taj se način najmanji intenzitet određuje usporedbom stupnja zatamnjivanja dviju polovica kružnog vidnog polja. Uređaj za zatamnjivanje polovice vidnog polja sastoji se od male Nicolove prizme (tzv. Lippichova prizma), koja prekida polovicu snopa svjetlosti što izlazi iz polarizatora. Položaj je te prizme takav da prizma zakreće ravninu polarizacije za svega nekoliko stupnjeva, pa je i bez uzorka i uz ukrštene Nicolove prizme (analizator pod kutom od 90° prema polarizatoru) vidno polje podijeljeno u svjetlu i tamnu polovicu (sl. 21). Svjetla polovica odgovara onom dijelu snopa svjetlosti kojem je ravnina polarizacije zakrenuta prolazom kroz Lippichovu prizmu. Tamna polovica vidnog polja odgovara preostalom dijelu snopa. Intenzitet osvjetljenja obiju polovica izjednači se prije mjerjenja za-



Sl. 20. Polarimetar. 1 izvor monokromatskog zračenja, 2 uređaj za namještanje zatamnjivanja polovice vidnog polja, 3 polarizator, 4 Lippichova prizma, 5 okna, 6 ćelija za uzorak, 7 kružna skala, 8 analizator, 9 okular

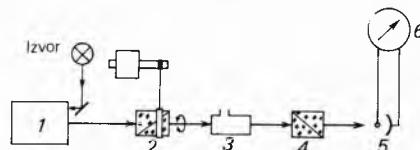
kretanjem analizatora, a skala analizatora učvrsti se tako da oznaka 0,000 odgovara upravo tom položaju. Nakon unošenja uzorka, analizator se zakreće do ponovnog izjednačenja obiju polovica vidnog polja i optička rotacija uzorka očita se neposredno s kružne skale analizatora. Uz idealne je uvjete točnost određivanja 0,005–0,01°.



Sl. 21. Kružno vidno polje podijeljeno na dvije polovice. 1 zakretanje s negativnim predznakom, 2 ujednačenje, 3 zakretanje s pozitivnim predznakom

Ćelije za uzorak valjkastog su oblika, obično 1–2 dm duge, s planparalelnim staklenim diskovima zataljenim na oba kraja ili učvršćenim pomoću držača s vijkom. Za vrlo točna mjerena cijevi su obložene plaštem kojim se održava konstantna temperatura. Duljina cijevi baždari se mjerjenjem uzorka poznate optičke rotacije, npr. mjerjenjem smjese nikotina i etanola.

U fotoelektričnim polarimetrima polarizator stalno mehanički oscilira pod malim kutom. U ravnoteži prije mjerjenja uzorka ekstremni položaji polarizatora daju jednak slabe intenzitete pri mjerenu osjetljivim fotoumnoživačkim fotometrom kao nul-instrumentom. Tijekom mjerjenja uzorka analizator se ručno okreće dok se ne postigne minimalni otklon na velikoj skali fotometra, a kut rotacije se očitava vizuelno. Na taj je način kritično promatranje poluzasjenjenosti zamijenjeno očitavanjem na mjernom instrumentu (sl. 22). Za vizuelnu usporedbu intenziteta svjetla ono se mora prostorno podijeliti, dok je u fotoelektričnoj usporedbi postignuto vremensko odjeljivanje. Željeni položaj polarizatora jest onaj u kojem su otkloni fotometra za dva ekstremna položaja podjednaki. U instrumentima sa servosustavom mehanički oscilira polarizator, a servosustav dovodi analizator u položaj ravnoteže. Pomak se analizatora očitava na integralnom digitalnom brojilu ili se bilježi pisalom. Umjesto mehaničke oscilacije polarizatora u nekim se instrumentima upotrebljavaju Faradayeve ćelije, u kojima elektromagnet okružuje stakleni štap ili prikladni kristal, odnosno otopinu i uzrokuje alternirajuću optičku rotaciju. U nekim instrumentima nalaze se dvije Faradayeve ćelije: modulacijska i kompenzacijomska, smještene ispred analizatora. Automatskim reguliranjem struje u drugoj ćeliji uspostavlja se ravnoteža, pa se tako optička rotacija svodi na mjerjenje električne struje, što se može provesti vrlo lako i točno.



Sl. 22. Spektropolarimetar. 1 monokromator, 2 polarizator koji oscilira pod malim kutom, pokretan električnim motorom, 3 uzorak, 4 analizator, 5 fotoćelija, 6 galvanometar

Specifično zakretanje je karakteristična veličina neke optički aktive molekularne vrste, te služi kao pokazatelj čistoće sintetski pripravljenog ili iz prirodne tvari izoliranog spoja. Niz vrlo važnih klasa spojeva (aminokiseline, šećeri, alkaloidi, antibiotici, vitamini i dr.) pojavljuju se u prirodi samo u obliku jednog od enantiomera. Postupak odjeljivanja sastojaka racemične smjese može se bez poteškoća pratiti mjerjenjem optičkog zakretanja, dok su ostale metode neadekvatne zbog jednakih kemitskih i fizičkih svojstava enantiomera.

Predznak optičkog zakretanja enantiomera nije lako povezati s njegovim razmjestajem atoma (konfiguracijom). Do nedavno absolutna konfiguracija nijednog optički aktivenog spoja nije bila pouzdano poznata. (v. Rendgenska tehniku). Konfigu-

racije su određivane s obzirom na gliceraldehid kao standard izabran za usporedbu u određivanju relativnih konfiguracija šećera. Prema gliceraldehidu određene su relativne konfiguracije mnogih drugih klasa spojeva, uključujući α -aminokiseline, terpene, steroide i druge biokemijski važne spojeve. Najpoznatiji proizvođač polarimetara jesu Carl Zeiss, Inc., Perkin-Elmer Corp., The Bendix Corp., Scientific Instruments and equipment Div., Rudolph Instruments Engineering Co., Cary Instruments i drugi.

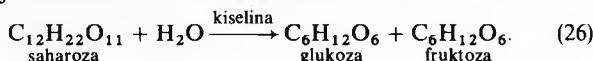
Primjena polarimetrije u industriji šećera (saharimetrija). Svi prirodnici šećeri imaju u svojoj molekuli asimetrični ugljikov atom, te su prema tome optički aktivni. Ako nisu prisutni drugi optički aktivni sastojci, može se mjeranjem optičke rotacije odrediti sadržaj saharoze u uzorku pomoću izraza:

$$c = \frac{\alpha}{d \cdot [\alpha]_{D(X)}^{20}}, \quad (24)$$

gdje je α rotacija izmjerena na 20°C uz D-liniju natrija, d duljina čelije, a $[\alpha]_{D(X)}^{20}$ specifična rotacija saharoze. Uz duljinu čelije od 2dm i poznatu specifičnu rotaciju saharoze ($+66,5^\circ$) jednadžba (24) prelazi u oblik:

$$c = \frac{\alpha}{133}. \quad (25)$$

U prisutnosti drugih optički aktivnih sastojaka valja primijeniti složeniji postupak. Od poznatih šećera jedino saharoze podliježe hidrolizi dodatkom kiseline:



Hidrolizom saharoze nastaje ekvimolarna smjesa glukoze i fruktoze (invertni šećer), kojima su specifične rotacije $+52,7^\circ$, odnosno $-92,4^\circ$. Tijekom procesa hidrolize (inverzije saharoze) mijenja se specifična rotacija od $+66,5^\circ$ do $-19,8^\circ$. Uobičajeni je postupak određivanja sadržaja saharoze slijedeći: uzorku od 100ml izmjeri se rotacija α_1 . Nakon toga se doda 10ml koncentrirane solne kiseline i potpuna se hidroliza provede zagrijavanjem na 75°C tijekom 10 minuta (na 25°C tijekom 10 sati; odnosno na 20°C tijekom 24 sata). Uzorku se ponovno izmjeri rotacija pri 20°C (α_2). Razlika u rotaciji $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ služi za izračunavanje koncentracije izvorno prisutne saharoze:

$$w_s = -1,17 \Delta\alpha - 0,00105 w_x [\alpha]_{D(X)}^{20}, \quad (27)$$

gdje je w_s masa čiste saharoze u uzorku, $[\alpha]_{D(X)}^{20}$ specifična rotacija prisutne optički aktivne primjese, a w_x masa te primjese. Hidroliza saharoze može se provesti i djelovanjem enzima invertaze. Taj se postupak primjenjuje za uzorce koji sadrže velike količine fruktoze, kao npr. med, voćni proizvodi, melase i sirupi.

Saharimetri su posebno oblikovani instrumenti prikladni za brzo i jednostavno određivanje saharoze u industrijskoj praksi. Kristali kvarca pokazuju gotovo identičnu rotaciju kao saharoze. Klin od kvarca može se pomicati tako da snop polarizirane svjetlosti između polarizatora i analizatora prolazi postepeno sve dulji put kroz kvarc. Time se kompenzira rotacija uzrokovana saharozom prisutnom u uzorku. Položaj klina baždaren je u jedinicama nazvanim stupanj šećera (^0S). Prema međunarodnoj skali 100°S odgovara rotacijskoj otopinu koja sadrži 26 g čiste saharoze u 100ml pri 20°C u čeliji duljine 2dm , uz bijelo svjetlo i dikkromatni filter. Osim za određivanje saharoze, saharimetrija služi i za određivanje škroba u brašnu (službena metoda za analizu brašna) i za određivanje lakoze u mlijeku.

TERMOKEMIJSKE METODE

Termometrijska titrimetrija. U termokemijskoj titrimetriji se promjena temperature u reakcijskom sustavu prema volumenu dodanog titranta ili prema vremenu dodavanja uz adijabatske uvjete (tj. uz isključenje izmjene topline sustava s okolicom). Krivulja ovisnosti temperature o volumenu (ili vremenu) slična je drugim titrimetrijskim krivuljama po tome što

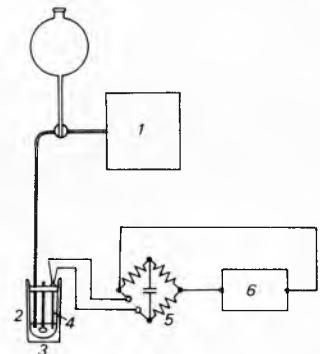
se početna i završna točka reakcije mogu lako uočiti. S obzirom na to da se svaka kemijska reakcija zbiva bilo uz apsorpciju topline (endotermički) ili uz oslobađanje topline (egzotermički), metoda ima šire mogućnosti primjene kao kvantitativna metoda u analitičkoj kemiji. To je naročito važno onda kada se ne mogu primijeniti druge titrimetrijske metode (npr. potencijometrijski, konduktometrijski ili spektrofotometrijski titrimetrijski postupci).

Nomenklatura te metode bila je raznolika i promjenljiva. Naziv termometrijska titracija (1924) upotrebljavao se uglavnom u prvo vrijeme, iako se ponegdje javlja i naziv kalorimetrijska titracija, te kasnije titracija entalpija, termokemijska titracija, termička titracija i termovolumetrija. Na Simpoziju za termoanalitičku kemiju (1957) dogovoren je da se primjenjuje naziv termometrijska titrimetrija.

Toplina razvijena tijekom kemijske reakcije u otopini uzrokuje porast temperature tekuće faze (v. *Termodinamika*). Ako 1 mol određene kemijske tvari u reakciji daje različite proizvode uz promjenu entalpije ΔH , tada će N_m molova te vrste razviti toplinu od $N_m \cdot \Delta H$. Razvijena će toplina podići temperaturu otopine i čelije u kojoj se ona nalazi za iznos ΔT , koji je obrnuto proporcionalan toplinskom kapacitetu sustava C (toplini potrebnoj da se temperatura sustava povisi za 1 stupanj):

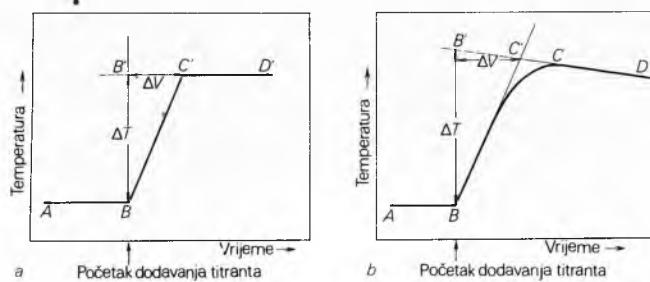
$$-\Delta T = N_m \cdot \frac{\Delta H}{C}. \quad (28)$$

Uz poznati toplinski kapacitet sustava i uz adijabatske uvjete tijekom reakcije može se iz poznate vrijednosti ΔH i izmjerene promjene temperature u sustavu odrediti nepoznata vrijednost N_m , tj. broj molova neke tvari. Za analitičku je praksu u prvom redu važno određivanje nepoznate koncentracije, naročito kad se ne mogu primijeniti druge metode. Kako se završna točka titracije ne određuje vizuelno (v. *Kemijska analiza, Titrimetrija*), postupak nema mnogo ograničenja s obzirom na vrstu reakcije ili ostale smetnje od obojenja, mutnoće ili drugih svojstava reaktanata, odnosno ostalih sastojaka u ispitivanom uzorku. Termometrijska titracija upotrebljava se za određivanje količine tvari u reakcijama neutraliziranja, taloženja, nastajanja kompleksa i redoks-reakcijama u vodenim i nevodenim otopinama.



Sl. 23. Uredaj za termometrijsku titraciju. 1 automatska bireta, 2 adijabatska titracijska čelija (Dewarova posuda), 3 mješalica, 4 uređaj za mjerjenje temperature (termistor), 5 Wheatstoneov most, 6 milivoltmetar s pilalom

Mjerni postupak sastoji se u dodavanju titranta iz termostirane birete u čeliju s uzorkom, smještenu u Dewarovu posudu, tj. u posudu s dvostrukim stijenkama i evakuiranim međuprostorom (sl. 23). Upotrebljavaju se različito oblikovane automatske birete. Reakcija mora biti brza da se ne pojavi zaobljenje titracijske krivulje i ne pomakne završnu točku. Na eksperimentalnoj krivulji termometrijske titracije (sl. 24) unesena je ekstrapoliranjem dobivena korekcija zakrivljenosti zbog nepotpune reakcije. Dio krivulje AB odgovara promjeni temperature u vremenu prije dodatka titranta. U idealnom je slučaju taj dio bez nagiba, ali je u eksperimentalnim krivuljama manje ili više nagnut zbog propuštanja topline iz titracijske čelije ili u nju. Dodatkom titranta počinje u točki B odstupanje od osnovne linije koje završava u točki C, završnoj točki reakcije. Dalji linearни dio CD odgovara dodatku titranta u suvišku. Nagib tog dijela uzrokovani je propuštanjem topline i razlikom temperature titranta i otopine koja se titrira.



Sl. 24. Teorijska (a) i eksperimentalna (b) krivulja termometrijske titracije (egzotermička reakcija). Za endotermičku reakciju krivulja bi bila otklonjena u suprotnome smjeru

Adekvatno miješanje velikog volumena uzorka ponekad predstavlja problem, a iz malih titracijskih volumena gubi se toplina zbog isparivanja. U suviše razrijedenim otopinama teško je mjeriti male količine razvijene topline, pa valja što je moguće bolje ujednačiti temperature uzorka i titranta. Točnost titracije ovisi o karakteristikama mjernog uređaja. Kako bi se što više smanjio utjecaj razrjeđenja, ΔT mora biti barem $0,01^{\circ}\text{C}$, a koncentracija titranta 100 puta veća od nepoznate koncentracije koja se određuje.

Od komercijalnih instrumenata valja spomenuti Titrathermomat, proizvod tvrtke American Instrument Co.

Termička analiza. Termička analiza je metoda za provjerenje čistoće organskih i anorganskih tvari (krioscopsko određivanje čistoće). Termička se analiza primjenjuje samo za kontrolu čistoće vrlo čistih spojeva, koji sadrže >99 molnih postotaka glavnog sastojka. S obzirom na to da je to fizička analitička metoda, može se primijeniti bez poznавanja kemijskih svojstava glavnog sastojka uzorka i nečistoća u njemu. Vrlo je osjetljiva, iako ne podjednako, na sve vrste nečistoća. Uvjet za uspješnu analizu jest da spojevi, kojima se čistoća ispituje, budu postojani na točki tališta, a prisutne nečistoće netopljive u njihovoj čvrstoj fazi.

Iz krivulje ovisnosti temperature o vremenu ili o sadržaju topline tvari tijekom taljenja može se odrediti količina prisutnih nečistoća. Metoda nije specifična; nečistoće se međusobno ne mogu razlikovati, nego se samo može odrediti njihova ukupna količina. Krivulje se mogu odrediti kalorimetričkim (statičkim) postupcima uz primjenu adijabatskih kalorimetara ili termometričkim (dinamičkim) postupcima, u kojima se oslobođanje ili apsorpcija topline zbiva kontinuirano i konstantnom brzinom. Količina topline u jedinici vremena ne mjeri se izravno, nego se izračunava kao udio u ukupnoj toplini taljenja supstancije. Dinamičke mjerne uređaje valja baždariti nekim standardnim materijalom poznate topline taljenja.

Krivulja ovisnosti temperature uzorka o vremenu zagrijavanja temelji se na jednadžbi:

$$N = \frac{\Delta H}{R T^2} (T_0 - T), \quad (29)$$

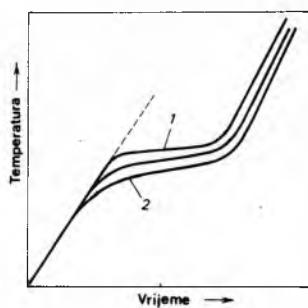
gdje je N molni udjel otopljene tvari, ΔH entalpija taljenja otapala, R plinska konstanta, T ravnotežna temperatura, a T_0 ledište čistog otapala. Izraz $\frac{\Delta H}{R T^2}$ je krioscopska konstanta. Ta

je jednadžba ograničena na gotovo čiste uzorke, u kojima se sastojak prisutan u pretežnoj količini hlađenjem skručuje, a nečistoća ostaje otopljena.

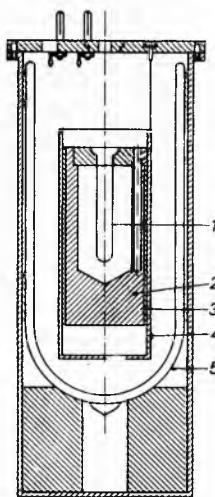
Iz tipične krivulje taljenja supstancije, koja sadrži različite količine nečistoća (sl. 25), vidi se da se dio krivulje, koji odgovara području konstantne temperature, pomiče prema nižoj temperaturi kako se količina nečistoća povećava. To vrijedi i za odstupanje od prvobitno strmog uspona krivulje.

Za termičku analizu statičkim postupcima potreban je precizni adijabatski kalorimetar (sl. 26).

U dinamičkim postupcima postiže se konstantno dovodenje (ili odvođenje) topline uzorku održavanjem konstantne termičke ustave (brane) između uzorka i okoline. To se može postići bilo uređajem s konstantnom temperaturnom stijenkicom ili uređajem s prilagodljivom temperaturnom stijenkicom. U prvom je

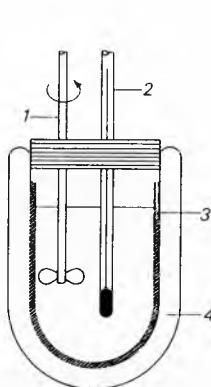


Sl. 25. Krivulja taljenja supstancije koja sadrži različite količine onečišćenja. 1 najmanja količina onečišćenja, 2 najveća količina onečišćenja

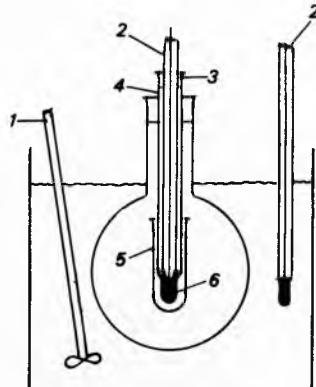


Sl. 26. Kalorimetar za termičku analizu. 1 staklena posuda za uzorak, 2 valjkasti blok od aluminija, 3 grijala, 4 valjkasti plasti od aluminija, 5 Dewarova posuda

uređaju posudicu za uzorak izolirana od okoline evakuiranim plasti, Dewarovom posudom (sl. 27), pa je temperatura između stijenke posudice za uzorak i uzorka konstantna. Moć izolacije evakuiranog plasti naglo opada s povišenjem temperature zbog zračenja, te je termička ustava za vrijeme grijanja uzorka niža od termičke ustave za vrijeme hlađenja uzorka. Stoga se taj uređaj uglavnom upotrebljava za određivanje krivulja hlađenja i skručivanja. U uređaju s prilagodljivom temperaturnom stijenkicom dovođenje topline uzorku održava se konstantnim i onda kada je uzorak obložen plasti. Temperatura stijenke se kontinuirano prilagodjava temperaturi uzorka, a razlika je između tih temperatura konstantna. Posudica za uzorak obavija živin rezervoar termometra (sl. 28) tako da je uzorak raspoređen u tankom, jednakomjernom sloju. Na termometar je zatim pričvršćena posuda koja oblikom odgovara živinu rezervoaru i obuhvaća posudicu s uzorkom. Fluktuiranje temperature izbjegnuto je unošenjem tako opremljenog termometra u veću posudu, koja je smještena u okrugloj tikvici tako da je živin rezervoar termometra otprilike u središtu tikvice uredjene u termostatiranu kupelj.



Sl. 27. Uredaj za termičku analizu sa stalnom temperaturnom stijenkicom. 1 miješalica, 2 termometar, 3 posuda za uzorak, 4 Dewarova posuda



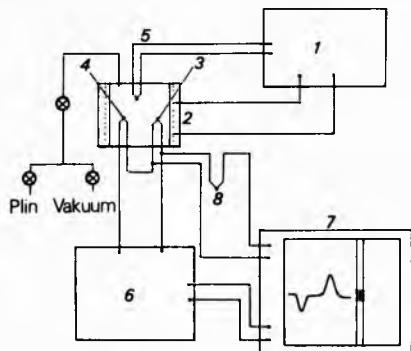
Sl. 28. Uredaj za termičku analizu s prilagodljivom temperaturnom stijenkicom. 1 miješalica, 2 termometar, 3 čep, 4 posuda za uzorak, 5 posudica za uravnoteženje topline, 6 uzorak

Diferencijalna termička analiza. Pomoću diferencijalne termičke analize (DTA) moguće je kvalitativno i kvantitativno analizirati neku tvar praćenjem razlike u temperaturi ispitivanog uzorka i nekog toplinski inertnog materijala prema temperaturi grijala tijekom postepenog zagrijavanja.

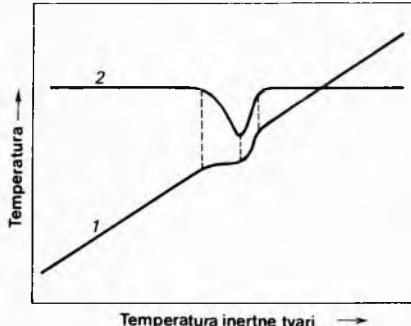
H. Le Chatelier je 1887. objavio tada novi postupak za ispitivanje gline i minerala. Postupak se temeljio na ispitivanju krivulja temperaturu-vrijeme dobivenih postepenim zagrijavanjem uzorka. W. C. Roberts-Austen je 1889. umjesto jednog termočlanka upotrijebio dva; jedan je bio smješten u uzorak, a drugi u zagrijivani držac. Na taj je način prema vremenu ili temperaturi grijala bilježio diferencijalnu temperaturu, koja je mnogo osjetljivija na male promjene u temperaturi uzorka. Postupak se u prvom redu upotrebljavao za identificiranje uzorka gline, minerala, metala i keramike. Tek prije relativno kratkog vremena započela je široka primjena tog jednostavnog i djelotvornog postupka pri rješavanju različitih kemijskih problema.

Jednakomjernim povišenjem temperature okolice u kojoj se nalazi čvrsta tvar prenosi se na tu tvar toplina. U određenom času prenesena toplina odgovara energiji potrebnoj za neke fizičke promjene ili kemijske reakcije tvari, te se zbog apsorpcije topline temperatura tvari razlikuje od temperature okolice. Bilježenje razlike između tih temperatura prema temperaturi grijala daje krivulju s izraženim maksimumima ili minimumima za egzotermičke ili endotermičke procese. U fizičke procese koji su uzrokovani dovođenjem ili odvođenjem topline ubrajaju se taljenje, promjene kristalne strukture, isparivanje, ključanje, sublimiranje i razaranje kristalne rešetke, a od kemijskih reakcija nastaje disocijaciju ili razgradnja supstancije, izdvajanje vode, oksidacija i redukcija, izravna kombinacija i zamjena iona, liganada i sl. Većina navedenih procesa i reakcija daju endotermičke toplinske učinke, osim oksidacije i nekih reakcija razgradnje te određenih promjena kristalne strukture kojima je toplinski učinak egzotermičan.

Toplinski učinci povezani s fizičkim i kemijskim promjenama mjeru se diferencijalnim postupkom (sl. 29) tako da se temperatura uzorka kontinuirano uspoređuje s temperaturom neke termički inertne tvari, npr. s aluminij-oksidom ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).



Sl. 29. Uredaj za diferencijalnu termičku analizu.
1 kontrolni uređaj za grijalo, 2 grijalo, 3 termički inertni materijal, 4 uzorak, 5 mjerilo temperature, 6 pojačalo, 7 pisalo, 8 referentni čvor (0°C). Prikupljeni označeni sa Plin i Vakuum omogućuju mjerjenja u atmosferi inertnog plina, odnosno uz sniženi tlak



Sl. 30. Usporedba temperature uzorka i diferencijalne temperature. 1 krivulja temperature uzorka, 2 krivulja diferencijalne temperature uzorka

Ta razlika temperatura, diferencijalna temperatura, ΔT , bilježi se kao funkcija temperature inertne tvari (ili temperature grijala) ili kao funkcija vremena ako temperatura grijala raste proporcionalno s trajanjem grijanja. Općenito će svaka supstancija давati krivulu diferencijalne temperature (sl. 30) s karakterističnim brojem, oblikom i položajem maksimuma i minimuma,

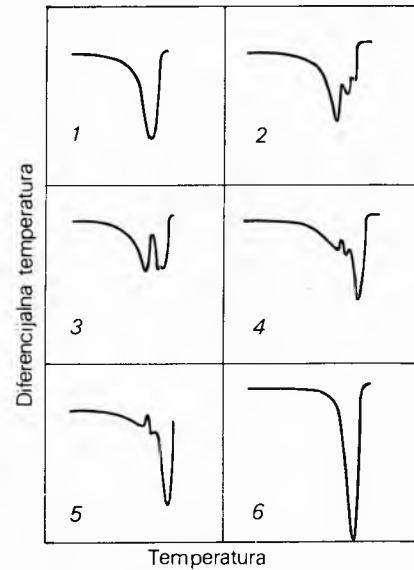
tako da krivulja može poslužiti za kvalitativno identificiranje supstancije i u smjesi s drugim sastojcima. Površina koju obuhvaća takav maksimum ili minimum (s obzirom na baznu liniju) približno je proporcionalna toplini odgovarajuće termičke promjene, tako da je diferencijalna termička analiza korisna i za određivanje toplina reakcija. Kako je toplina reakcije proporcionalna količini supstancije koja reagira ili se fizički mijenja, može se iz poznate topline reakcije odrediti količina supstancije prisutna u uzorku.

Svaka od teorijskih interpretacija krivulja diferencijalne termičke analize povezuje na neki način površinu ispod krivulje obuhvaćenu maksimumom s različitim parametrima uzorka i instrumenta. Ako je nosač uzorka metalan (npr. niklen), a prostor za uzorak oblikovan kao valjak, vrijedi slijedeća jednadžba za površinu ispod krivulje:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Theta dt = \frac{qa^2}{4\lambda}, \quad (30)$$

gdje je t_1 vrijeme na početku, t_2 vrijeme na završetku maksimuma, q prolaz topline na jedinicu volumena, a polumjer posudice za uzorak, a λ toplinska vodljivost uzorka.

Diferencijalna termička analiza uobičajeni je kontrolni postupak za brzo razlikovanje sličnih materijala koji ipak nisu identični, npr. sirovina itd. Odatle i njena dalekosežna primjena u industriji. Diferencijalna termička analiza naročito je važna u analizi polimera. Ispituju se fizičke i kemijske promjene u polimerima, koje su popraćene toplinskim učincima, npr. polimerizacija, kristalizacija, taljenje, oksidacija i termička razgradnja. Metoda služi i za karakteriziranje polimera i smjesa polimera, određivanje stupnja kristaliničnosti polimera i njihove oksidacijske i termičke postojanosti. Tako se, npr., vjerovalo da smjese linearног i visokotlačног polietilena daju homogene kristale. Taljenjem takvih kristala trebalo bi se, dakle, dobiti svega jedan minimum u krivulji diferencijalne termičke analize. Krivulja, međutim, pokazuje više minimuma, koji odgovaraju taljenju različitih vrsta kristala. Na temelju toga može se zaključiti da te dvije vrste polietilena ne daju u potpunosti izomorfne kristale, a osim toga mogu se pomoći te analize odrediti i kvantitativni udjeli pojedinih vrsta polimera u smjesi (sl. 31).

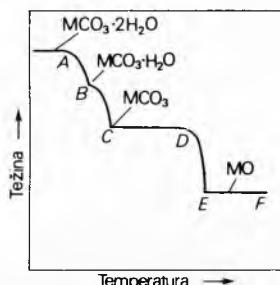


Sl. 31. Krivulje diferencijalne termičke analize smješta linearног i visokotlačног polietilena. 1 0% linearнog visokotlačнog polietilena, 2 5% linearног, 3 10% linearног, 4 25% linearног, 5 40% linearног, 6 100% linearног visokotlačнog polietilena

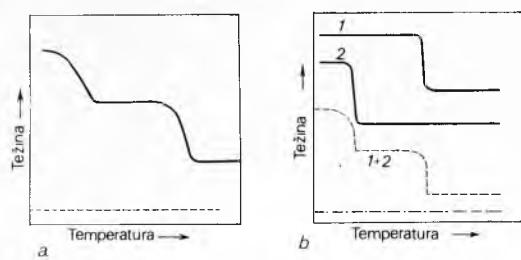
Pored polimera mogu se ispitivati i mnogi drugi materijali: maziva, masti, ulja, metali, nemetali, ugljen, lignit, cement, bojila, premazi, lakovi, nafta i naftni proizvodi, guma i gumeni proizvodi, drvo, glina, keramika, minerali, organske supstancije i dr. Na tržištu postoji mnogo komercijalnih instrumenata različitih

proizvođača: Robert L. Stone Co., Apparatus Manufacturers, Inc., Technical Equipment Corp., E. I. du Pont de Nemours and Co., Harrop Precision Furnace Co. i Perkin-Elmer Corp. Postoje i nekomercijalni instrumenti za specifične slučajevе као što su mjerjenje u vakuumu i inertnoj atmosferi, na temperaturi do 1550°C , rasponu od $-190^{\circ}\text{C} \dots 400^{\circ}\text{C}$, za rad s eksplozivima i s otopinama.

Termogravimetrija. Krivulja ovisnosti promjene težine neke tvari o jednakomjernom porastu temperature pruža informacije o termičkoj postojanosti i sastavu te tvari, međuprodukata i ostatka. Takva je krivulja kvantitativna, jer se mogu odrediti stohiometrijski odnosi elemenata u spoju na bilo kojoj temperaturi (sl. 32). Upotrebljivost metode leži u njenoj jednostavnosti i vrijednosti podataka što proizlaze iz samo jednog mjerjenja, kako za uzorke s jednim tako i za one s više sastojaka (sl. 33).



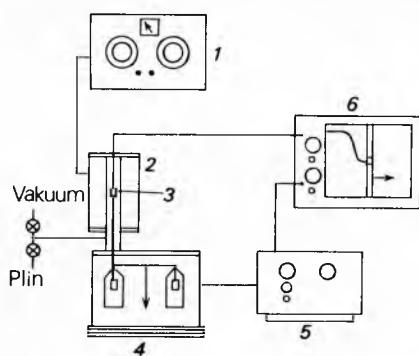
Sl. 32. Krivulja ovisnosti težine o porastu temperature hipotetskog spoja $\text{MCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u atmosferi zraka



Sl. 33. Automatska termogravimetrijska analiza. a) uzorak s jednim sastojkom, b) uzorak sa dva sastojka

Uređaj koji omogućuje kontinuirano praćenje promjene težine uzorka tijekom postepenog zagrijavanja na sve višu temperaturu naziva se termovagom. Iako se mjerjenje može provoditi ručno, mnogo je prikladnija termovaga povezana s pisalom (sl. 34).

Postoje mnogobrojne laboratorijske konstrukcije vase za termogravimetrijsku analizu, a također ima niz tvrtki koje proizvode komercijalne instrumente: Fisher Scientific Co., Wm. Ainsworth and Sons Inc., Cahn Instrument Co., Harrop Precision Furnace Co., Sharples Corporation Research Laboratories, Stanton Instruments Ltd. Postoje i kombinirani instrumenti za istodobnu termogravimetrijsku i diferencijalnu termičku analizu, npr. derivatograf, proizvod tvrtke Metrimplex (Mađarska).



Sl. 34. Automatska termovaga. 1 uređaj za kontrolu, 2 grijalo, 3 posudica za uzorak, 4 vaga, 5 uređaj za kontrolu vage, 6 pisalo. Prikључci označeni s Plin i Vakuum omogućuju mjerjenja u atmosferi inertnog plina, odnosno uz sniženi tlak

Primjene su termogravimetrijske analize pri rješavanju analitičkih problema mnogobrojne: određivanje sastava taloga u gravimetrijskoj analizi i područja u kojemu su postojani; vaganje supstancija koje su nepostojane na sobnoj temperaturi zbog apsorpcije vlage ili ugljik-dioksida; određivanje sastava složenih smjesa; određivanje čistoće i termičke postojanosti analitičkih reagensa, uključujući primarne i sekundarne standarde; sustavno ispitivanje svojstava materijala s obzirom na način njihove pripreve; automatska gravimetrijska analiza; ispitivanje ponašanja materijala u vakuumu ili u inertnoj atmosferi; evaluiranje različitih postupaka filtriranja i spaljivanja filter-papira itd; ispravci pogrešaka u gravimetrijskoj analizi; ispitivanje sublimiranja različitih supstancija; odlučivanje o spaljivanju ili sušenje taloga; razrada novih postupaka za odjeljivanje. U industrijskoj primjeni valja napomenuti određivanje energije aktiviranja i termičke degradacije polimera, određivanje termičke i oksidacijske postojanosti plastičnih masa i ispitivanje reakcija koje se pri tom zbijaju; određivanje karbonata, vode i organskih sastojaka u tlu; određivanje vode u raznovrsnim materijalima.

Z. Štefanac

AUTOMATSKA ANALIZA

Automatska analiza obuhvaća automatske postupke određivanja sastava tvari. Postupak analize može sadržavati slijedeće osnovne faze: uzimanje uzorka, separaciju, mjerjenje, te obradu informacija. Svaka faza postupka može obuhvaćati više operacija. Treba razlikovati operacije s uzorkom (npr. zagrijavanje) od operacija sa signalom koji nosi informaciju (npr. pretvorba analognog signala u digitalni).

Automatska analiza razvila se posljednjih 20 godina. Na osnovi rada L. T. Skeggse proizveden je 1957. godine prvi komercijalni automatski kontinuirani analizator. Međutim, već dvadesetih godina ovog stoljeća poznate su praktične izvedbe analizatora za kontinuirano mjerjenje neselektivnih svojstava, kao što su električna vodljivost, gustoća, viskoznost i zapaljivost.

Automatskom analizom smatra se redovito svaki analitički postupak u kojem se dvije ili više faza, uključujući fazu mjerjenja, izvode povezano i automatski. Prema mjestu mjerjenja automatska analiza može biti *automatska laboratorijska analiza* i *procesna analiza*. Automatski uređaji za analizu u cjelini ili za provedbu nekih njenih faza nazivaju se *automatskim analizatorima*. Prema načinu rada automatska analiza može biti *diskontinuirana* i *kontinuirana*. U prvoj se analiziraju odijeljeni uzorci, a u drugoj uzorak koji neprekidno strui. Diskontinuirana analiza može biti *uzastopna* i *povremena*. U uzastopnoj se analizi ciklusi ili faze analize odijeljenih uzoraka vremenski nadovezuju jedni na druge. Povremena analiza je diskontinuirana analiza, u kojoj između dva određivanja što slijede neposredno jedno iza drugoga protekne više vremena nego što je potrebno za ciklus određivanja, tj. za analizu uzorka, njegovo izbacivanje iz uređaja, te pripremu uređaja za slijedeću analizu.

Diskontinuirana automatska laboratorijska analiza obično se izvodi kao uzastopna. Međutim, odvojeno skupljeni uzorci mogu se i kontinuirano analizirati ako se potaknu na strujanje diznom pumpom ili gravitacijom. I diskontinuirana procesna analiza može biti uzastopna ili povremena. To ovisi o broju mesta iz kojih se uzimaju uzorci i učestalosti uzimanja uzorka. Potrebno je razlikovati način djelovanja analizatora od načina dobivanja informacije. Način dobivanja informacije povezan je s načinom uzimanja uzorka. Neprekidne informacije mogu se dobiti samo kao rezultat kontinuiranog uzimanja uzorka i njegove kontinuirane analize, tj. samo u kontinuiranoj procesnoj analizi. Uzastopna i povremena procesna analiza omogućuje dobivanje samo povremene informacije, čak i uz kontinuirano uzimanje uzorka. Laboratorijska automatska analiza, makar i kontinuirana, daje samo povremene informacije, jer transport uzorka u laboratorij nužno prekida postupak dobivanja informacija.

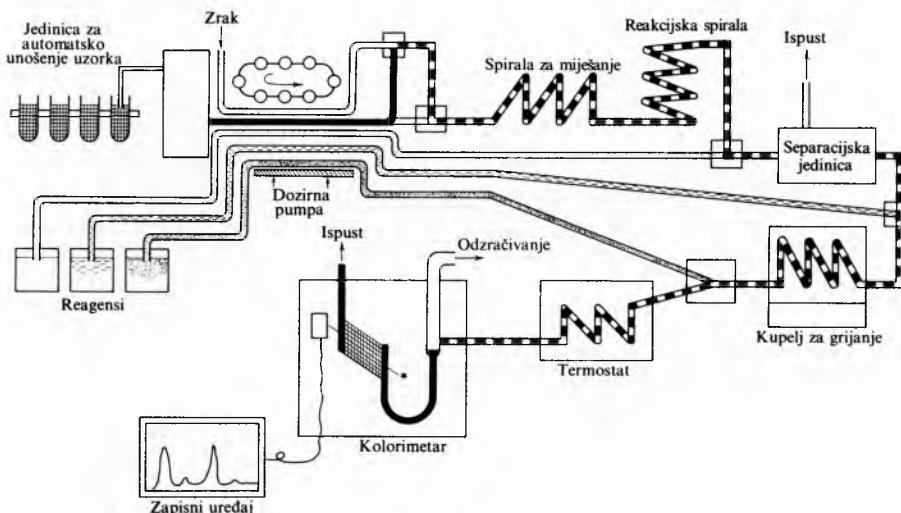
Automatska laboratorijska analiza. Prema tehničkoj razini opreme koja se upotrebljava, laboratorijska analiza može biti ručna ili automatska. Kako se za laboratorijsku analizu uzorak redovito uzima ručno prikladnim priborom i transportira u laboratorij, to sa stanovišta cjelevitog analitičkog postupka la-

boratorijska automatska analiza čini dio djelomično automatisiranog postupka analize.

U *ručnoj laboratorijskoj analizi* skupljeni se uzorci podvrgavaju potrebnim operacijama, koje u određenim fazama postupka izvodi laboratorijsko osoblje. Pri tome se pored klasičnog pribora i instrumenata mogu upotrebljavati i *automatski analitički instrumenti*. Ti instrumenti služe samo za mjerjenje i ne obuhvaćaju ostale operacije. Uzorak pripremljen za mjerjenje unosi se ručno direktno u mjernu jedinicu ili jedinicu za automatsko unošenje uzorka. Skup uvjeta potrebnih za mjerjenje namješta analitičar prije pokretanja uređaja, direktno ili programskom jedinicom (npr. automatski titratori, automatski fotoelektrični spektrometri).

U *automatskoj laboratorijskoj analizi* upotrebljavaju se složeniji analitički uređaji, *automatski laboratorijski analizatori*, koji redovito izvode povezano i automatski više faza analize. Namijenjeni su za automatsku analizu više uzoraka, a čak i za simultano određivanje više komponenata u istom uzorku. Skupljeni uzorci stavljuju se u jedinicu za automatsko unošenje uzorka, a zatim automatski prolaze kroz sve faze analize predviđene odabranom metodom. Postupak sa signalom u automatskim laboratorijskim analizatorima i u automatskim analitičkim instrumentima može voditi do različitih oblika izlazne informacije, uključujući i obradu računalom. Izlazna informacija može biti dostupna kao digitalno ili analogno očitanje, ili zapis. Primjena računala može u automatskoj laboratorijskoj analizi skratiti vrijeme dobivanja informacije za vođenje procesa, naročito onda kada obrada izlaznih podataka zahtijeva složenije matematičke operacije.

Automatski laboratorijski analizatori mogu raditi diskontinuirano i kontinuirano. Diskontinuirani analizatori omogućuju veću brzinu rada (100...300 uzoraka na sat prema 20...80 uzoraka na sat u kontinuiranim uređajima), a odvojenost uzorka u toku cijelog postupka onemogućuje njihov međusobni utjecaj. Međutim, kontinuirani su uređaji jednostavniji, s manje pokretnih dijelova, a omogućuju provođenje i složenijih analitičkih postupaka.



Sl. 35. Shematski prikaz uređaja AutoAnalyzer za kontinuiranu kolorimetrijsku analizu

Jedan od najšire rasprostranjenih automatskih uređaja jest kontinuirani automatski laboratorijski analizator, AutoAnalyzer, proizvod tvrtke Technicon, SAD (sl. 35). AutoAnalyzer radi na sljedeći način: odvojeno skupljeni uzorci stavljuju se u jedinicu za automatsko unošenje uzorka, odakle se uzastopno unose u uređaj i tjeraju u kontinuiranoj strui peristaltičkom pumpom (dozirnom pumpom kroz koju se periodičkim tlačenjem cijevi elastičnih stijenki mehaničkim elementima potiskuje kapljivina, a protok ovisi o frekvenciji tlačenja i promjeru cijevi). Struja se uzorka pomoću mjehurića zraka razdvaja u segmente da bi se smanjila mogućnost kontaminacije nekog uzorka susjednim uzorcima. Uzorci se zatim dovode u kontakt s prikladnim reagensima u potrebnim omjerima. Reagensi i zrak transportiraju se simultano istom pumpom kroz cijevi određenih pro-

mjera (ovisno o potrebnom volumenu). Nakon obrade u pojedinih jedinicama uređaja (miješanje, separacija, zagrijavanje i dr.) struja uzorka odzračuje se i uvodi u protočnu 'celiju' mjernog instrumenta povezanog sa zapisnim uređajem.

Iako postoje specifične konfiguracije uređaja za određene namjene (npr. biomedicinske analize krvi i urina), povezivanje pojedinih jedinica (modula) omogućuje široku primjenu AutoAnalyzera (ekologija, poljoprivreda, metalurgija, elektroprivreda, biologija i dr.). Izborom prikladnih jedinica i konfiguracije moguća je analiza plinovitih, kapljevitih i krutih uzoraka. Razvijene su separacijske jedinice za kontinuiranu dijalizu, filtraciju, destilaciju, digestiju i ekstrakciju. Kao mjerne jedinice standardno se upotrebljavaju kolorimetar, dvostruki diferencijalni kolorimetar, fluorimetar, plameni fotometar i UV-spektrofotometar. Sklopovi AutoAnalyzera upotrebljavaju se i u kombinaciji s drugim uređajima kao mjernim jedinicama (spektrometar atomske apsorpcije, polarograf, IR-spektrofotometar i dr.).

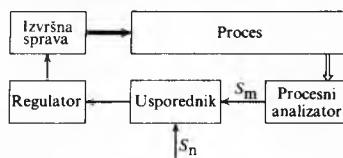
Procesna analiza. U potpuno automatskom postupku za dobivanje informacije o sastavu sredine koja se motri (proces, okolina, živi organizam), sve se potrebne operacije i faze, počevši od uzimanja uzorka pa do izlaza informacije u prikladnom obliku, izvode povezano i automatski. Takav potpuno automatski postupak dobivanja informacije o sastavu ili karakterističnom svojstvu procesne struje naziva se *procesnom analizom*. Procesna analiza provodi se pomoću *procesnih analizatora*, tj. automatskih analizatora smještenih u tehnološkom postrojenju u neposrednoj blizini mjesta koja se motre.

Pored odlika koje ima kao oblik automatske analize (stalna preciznost i reproducibilnost i takvih postupaka koji se osnivaju na djelomično provedenim reakcijama ili mjerenu parametara koji se mijenjaju s vremenom; provedba analize u zatvorenom sustavu kada su tvari koje sudjeluju u postupku veoma toksične ili nestabilne na zraku), procesna analiza ima i drugih prednosti s obzirom na automatsku laboratorijsku analizu (veća ušteda radne snage i skraćenje trajanja analize). Te prednosti proizlaze iz automatskog povezivanja faze uzimanja uzorka s ostalim fazama postupka. Budući da nema prenošenja uzorka

izvan procesnog postrojenja, izbjegnute su poteškoće koje čine plinoviti uzorci, visoke temperature uzorka, korozivni i otrovni uzorci, uzorci koji se lako mijenjaju na zraku ili svjetlu i sl. Čak i kada su slični po principu djelovanja, procesni se analizatori od laboratorijskih analizatora razlikuju u mnogim svojstvima. Te razlike najčešće proizlaze iz činjenice da oni djeluju u izrazito težim okolnostima i da im je namjena uža i točno određena. Zbog toga su osnovne značajke njihove konstrukcije: pouzdanost u radu, jednostavnost djelovanja, lako očitavanje podataka, lako održavanje, te prikladna procesna izvedba (robustna, u skladu s propisima o sigurnosti i sl.).

Procesna analiza omogućuje automatsko vođenje procesa unutar vrlo uskih specifikacijskih granica i kontinuirano motrenje tokova, npr. izlaznih tokova koji sadrže vrijedne komponente,

otpadnih tokova s visokom koncentracijom zagađivača itd. Procesni analizator može biti jedan od elemenata sustava za vođenje procesa (sl. 36). Prikazani zatvoreni regulacijski krug djeluje kada se u procesu javi poremećaj. Usporednik prima signal iz analizatora i uspoređuje ga s unaprijed namještenom vrijednošću signala. Pri tome signal iz analizatora odgovara mjerenoj vrijednosti, a namješteni signal potreboj vrijednosti motrene veličine. Izlazni signal iz usporednika, koji odgovara razlici vrijednosti tih dvaju signala, odlazi u regulator. Taj uređaj aktivira izvršnu spravu, koja svojim djelovanjem nastoji smanjiti odstupanja. Korekcijski ciklus prestaje kada signal iz analizatora postane jednak namještenom signalu (v. *Automatizacija*, TE1, str. 491).



Sl. 36. Procesni analizator kao dio zatvorenog kruga. S_m mjerena vrijednost, S_n potrebna vrijednost

Uzimanje uzorka u procesnoj analizi. Vrijednost podataka dobivenih bilo kojom analizom ovisi, pored ostalog, i o načinu uzimanja uzorka, pa rad procesnog analizatora može biti ograničen sposobnošću jedinice za uzimanje uzorka. Uzorci se mogu uzimati povremeno ili neprekidno, što ne uvjetuje način izvođenja analize. Povremeno uzet uzorak može biti *proporcionalan*, ako se uzima nakon protjecanja predviđene količine procesne tvari, ili *neproporcionalan*, ako se uzima u predviđenim vremenjskim intervalima neovisno o protoku tvari u procesu.

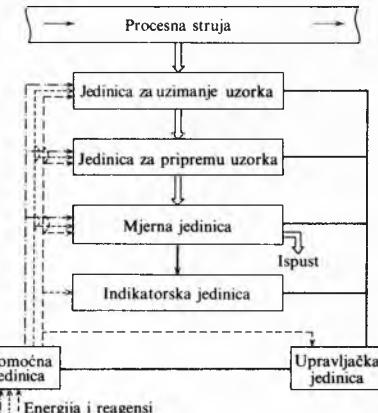
Postupak uzimanja uzorka ovisi o agregatnom stanju procesne tvari, ali i o njenim drugim karakteristikama (viskoznosti, homogenosti i dr.). Uzorak se iz plinovitih i kapljevitih procesnih tokova uzima mnogo češće nego iz krutih. Uzimanje uzorka iz kapljevitih tokova redovito je jednostavnije nego iz plinovitih. U toku uzimanja plinovitih uzorka mogu nastati promjene koje utječu na njihovu reprezentativnost. Uzrok takvih promjena može biti u daljoj kemijskoj reakciji (pri visokoj temperaturi), katalitičkom raspodu, kondenzaciji (ohlađenju ispod rošta), taloženju prašine, smole i sl. u cijevi za uzimanje uzorka (začepljenje) te u povratnoj difuziji. Kada je zbog male brzine strujanje laminarno, potrebno je radi dobivanja reprezentativnih uzorka ugraditi zaslone, te na taj način postići miješanje na mjestu uzimanja uzorka. Iz nehomogenih uzorka (npr. iz dimnih plinova s prašinom) mora se uzeti tzv. izokinetički uzorak, tj. brzina uzimanja uzorka mora biti jednaka brzini strujanja procesne tvari.

Pri automatskom uzimanju uzorka veoma je važno smanjiti vrijeme transporta od mesta koje se motri do analizatora, pa se zbog toga analizator ugrađuje što bliže mjestu uzimanja uzorka. Uzorak se transportira što je moguće brže, a volumen opreme reducira se u najčešćoj mogućoj mjeri.

Ponekad su karakteristike procesne tvari i analitičkog postupka takve da je moguće provesti tzv. analizu *in situ*, u kojoj se ne uzima uzorak, već se mjerjenje provodi u procesnoj struji (npr. direktnim uranjanjem ion-selektivnih elektroda).

Procesni analizatori. Sastoje se od nekoliko osnovnih jedinica (sl. 37). **Jedinica za uzimanje uzorka** treba da u predviđenoj količini uzima reprezentativni uzorak iz procesne struje, da ga pripremi za ostale faze analitičkog postupka (npr. uspostavljanje potrebnog tlaka, temperature i protoka, uklanjanje suspendiranih tvari, dispergiranje vode i dr.), te da transportira uzorak kroz analizator. Automatski uređaji za uzimanje krutih uzorka djeluju najčešće na principu beskonačne trake s različitim elementima za hvatanje ili na principu pužnice. Jedinice za uzimanje kapljevitih uzorka, pored odgovarajuće pumpe (npr. membranske, centrifugalne, stapne), po potrebi sadržavaju filtre i koalescer (elementi koji pospješuju koalescenciju, tj. okrupnjavanje kapljica dispergirane faze). Znatno složenije mogu biti jedinice za uzimanje plinovitih uzorka. Pored prikladne sonde i transportnog sredstva (aspiratori, parni ejektori, membranske i druge pumpe),

te jedinice mogu sadržavati i različite elemente za kondicioniranje, kao što su reduktori i regulatori tlaka, hladila, sakupljači kondenzata, filtri, apsorberi, separatori, grijaci i dr. Kada analizator služi za motrenje više mjesta u procesnoj struci (višekomponentni analizatori), jedinica za uzimanje uzorka sadrži i selektor uzorka.



Sl. 37. Shematski prikaz procesnog analizatora

Jedinica za pripremu uzorka obuhvaća sve ostale operacije prije mjerjenja. To su npr. operacije ekstrakcije, dijalize ili adsorpcije koje se mogu upotrijebiti za uklanjanje komponenata homogenog uzorka koje smetaju mjerjenju.

Uzorak pripremljen za mjerjenje s obzirom na koncentraciju i kemijski oblik analita (konstituent uzorka koji se kvalitativno ili kvantitativno analizira) i s obzirom na kemijski sastav matrice, ulazi u **jedinicu za mjerjenje**. Ta jedinica sadrži izvor energije, mjernu ćeliju, detektor i ostale elemente potrebne za obradu detektiranog signala.

Mjerna jedinica može u uzorku mjeriti neku fizičku veličinu, čija je ovisnost u kemijskom sastavu analizirane tvari točno određena. Takvi se uređaji odlikuju malom vremenskom konstantom, budući da za mjerjenje nije potrebno dodavati reagens. Njihov je nedostatak, međutim, u tome što fizičke veličine ovise o tlaku, temperaturi i koncentraciji pratećih tvari. Druga vrsta mjernih jedinica djeluje na fizičko-kemijskom principu i mjeri fizičke pojave što prate neku kemijsku reakciju u kojoj određivana tvar sudjeluje ili na koju bitno utječe. Ponekad uzorak sadrži dovoljnu količinu neke tvari za reakciju s analitom, a katkada je uzorku potrebno dodati plinoviti ili tekući reagens.

Djelovanje mjerne jedinice procesnog analizatora može se osnovati na magnetskim svojstvima plinova, difuziji plinova, toplinskom efektu reakcije, rasipanju elektromagnetskog zračenja, lomu svjetlosti, apsorpciji elektromagnetskog zračenja, električnoj vodljivosti elektrolita, elektrodnom potencijalu, elektrolizi, toplinskoj vodljivosti plinova, dielektričnim svojstvima, brzini zvuka, apsorpciji plinova itd.

Signal dobiven u mjernoj jedinici ulazi u **indikatorsku jedinicu** i podvrgava se određenoj obradi (npr. pojačavanje, analogno-digitalna pretvorba, obrada elektroničkim računalom itd.). Ako procesni analizator nije sastavni dio regulacijskog kruga (kao na sl. 37), indikatorska jedinica može biti pokazna sprava, zapisni uredaj ili dojavni (zvučni, svjetlosni) uređaj, a često i njihova kombinacija.

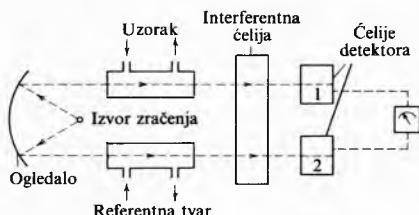
Pomoćne jedinice procesnog analizatora dobavljaju potrebne plinove, zrak, vodu, paru, reagense i energiju. Radom pojedinih jedinica u sklopu procesnih analizatora upravlja, prema predviđenom programu, **upravljačka jedinica**.

Pored procesnih analizatora sastava, kojima je svrha djelovanja dobivanje informacija o sastavu procesne tvari, važni su i procesni analizatori svojstava, tj. oni koji pružaju informacije o fizičkom svojstvu procesne tvari, bitnom za provedbu daljeg proizvodnog postupka ili za konačni produkt (npr. viskoznost), te o posebnom svojstvu procesne tvari (npr. o oktanskom broju za motorno gorivo). Pomoću procesnih analizatora sastava može se odrediti kisik, vлага, sumpor, organski spojevi (aromati, ketoni, esteri i dr.), tragovi plinova (sumporovodik, sumpor-dioksid,

ugljik-dioksid, amonijak, klor, klorovodik i dr.), te tvari koje određuju kvalitetu vode (silicij, željezo, bakar, fosfati, kloridi, ozon i dr.). Procesni analizatori mogu se upotrijebiti za određivanje slijedećih svojstava ili fizičkih konstanti: turbiditeta, viskoznosti, gustoće, boje, tlaka pare, vodljivosti, toka destilacije, plamišta, krutišta, zamućenja, pH, oktanskog broja, kalorične vrijednosti itd. Za određivanje iste komponente mogu se upotrijebiti analizatori čije se djelovanje temelji na različitim principima. Tako se, npr., za određivanje kisika mogu mjeriti magnetska svojstva plinova (princip magnetskog vjetra ili direktno mjerjenje paramagnetizma), toplina kemijske reakcije (reakcija s vodikom uz katalizator), elektrodnji potencijal u sustavu u kojem kisik djeluje kao oksidans, električna vodljivost u sustavu u kojem talij reagira s kisikom itd.

Pri izboru procesnog analizatora potrebno je uvažiti niz činilaca: broj analiza, vremenski raspored analiza, broj komponenta koje se određuju u pojedinoj točki procesne struje, broj mesta koja se motre, točnost i brzinu određivanja, uvjete u kojima će analizator djelovati (vлага, vibracije, korozivna atmosfera, promjene temperature i dr.), te potrebe budućeg razvoja postrojenja. Podaci iz procesnih analizatora upotrebljavaju se najčešće za vođenje procesa, ali i za sastavljanje materijalne bilance procesa ili osiguranje prijeko potrebnih higijensko-tehničkih uvjeta (npr. analizator metana u radnoj okolini).

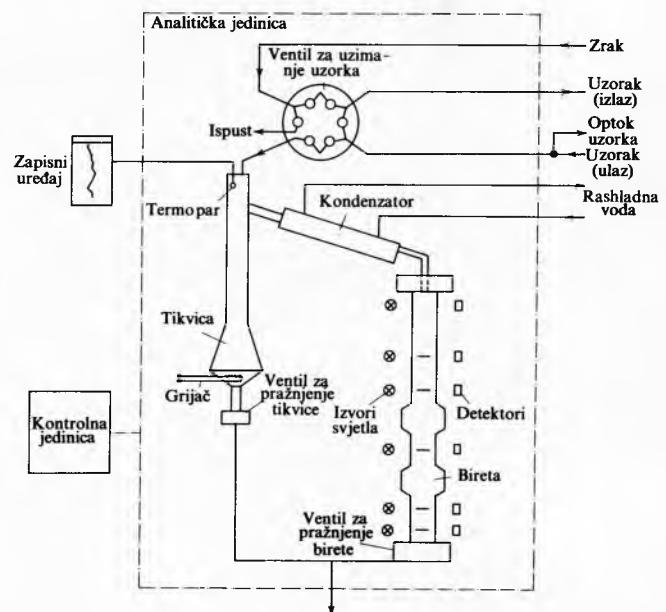
Kao primjer procesnog analizatora sastava može poslužiti uređaj za kontinuirano određivanje plinovitih uzoraka, čije se djelovanje osniva na mjerenu apsorbaciji infracrvenog zračenja (sl. 38). Infracrveno zračenje iz izvora razdvaja se u dvije zrake, od kojih jedna prolazi kroz ćeliju za uzorak, a druga kroz referentnu ćeliju. Referentna ćelija ispunjuje se plinom koji ne apsorbira infracrveno zračenje, a obje ćelije detektora plinovitom komponentom koja se određuje. Kada struja uzorka sadrži analit koji apsorbira infracrveno zračenje, tada na ćeliju detektora 1 pada manja energija zračenja nego na ćeliju detektora 2.



Sl. 38. Schematski prikaz analizatora koji djeluje na temelju apsorbacije infracrvenog zračenja

Razlika temperatura u ćelijama detektora proporcionalna je koncentraciji određivane komponente u uzorku. Ako je u uzorku prisutna komponenta koja smeta mjerenu, tada se interferentna ćelija ispunjava tom komponentom u prikladnoj koncentraciji. Time se iz obje zraka uklanja karakteristično zračenje smetajuće komponente, ali uređaj radi s manjom osjetljivošću. Pomoću takvog analizatora može se odrediti mnogo različitih poliatomnih neelementarnih plinova i para. Na tom principu radi i uređaj za mjerjenje sadržaja ugljik-monoksida u ispušnim plinovima motornih vozila.

Procesni analizator svojstava i s diskontinuiranim djelovanjem jest procesni analizator za praćenje destilacije (sl. 39). Taj je uređaj namijenjen za određivanje kompletne krivulje destilacije naftnih produkata (određivanje početka, 5, 10, 50, 90 i 95% volumena destilata, te svršetka destilacije). Sastoji se iz analitičke i kontrolne jedinice. Analitička jedinica analizatora smještena je u kutiji sigurnoj od eksplozije i sadrži destilacijsku tikvicu s ugrađenim grijaćem, pneumatski ventil za uvođenje poznatog i uvijek jednakog volumena uzorka u tikvicu, kondenzator, posebno kalibriranu biretu za prihvatanje destilata iz kondenzatora, izvore svjetla i fotoelektrične detektore smještene na izabranim visinama birete, te termopar smješten u vratu tikvice za mjerjenje temperature pare. Kontrolna jedinica osigurava provedbu svih predviđenih operacija u ciklusu analize i izbor uzorka kada se uzorci uzimaju na više mesta u procesu. Na početku ciklusa analize kontrolna jedinica pomoći programskog elementa pokreće ventil za uzimanje uzorka, propuštajući



Sl. 39. Procesni analizator za praćenje destilacije (C. Erba, Model 150)

točan volumen uzorka u tikvicu. Istodobno se uključuje grijać i aktivira detektor početka destilacije. Termopar u tikvici mjeri temperaturu pare i prenosi signal na zapisni uredaj za čitavo vrijeme analize. Nakon što detektor zamijeti prvu kap kondenzata, šalje impuls u zapisni uredaj i istovremeno aktivira detektor prve razine i tako redom dalje. Detektor svršetka destilacije je termopar smješten na dnu tikvice. Nakon isparivanja posljednje kapi uzorka mijenja se temperatura u tikvici, što se očituje impulsem koji se šalje u zapisni uredaj. Istovremeno se isključuje grijanje, a programski element određuje pranje i hlađenje uređaja, te nakon određenog vremena početak novog ciklusa analize.

D. Maljković

LIT.: L. Kofler, A. Kofler, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Universitäts-Verlag Wagner, Innsbruck 1954. — J. J. Lingane, Electroanalytical chemistry. Wiley-Interscience, New York 1958. — S. Siggia, Continuous analysis of chemical process systems. Johan Wiley and Sons, New York 1959. — W. Heller, D. D. Fitt, Physical methods of organic chemistry, Vol. I, Part II, A. Weissberger ed. Wiley-Interscience, New York 1960. — W. Wm. Wendlandt, Thermal methods of analysis. Interscience Publishers, New York 1964. — K. Mislow, Introduction to stereochemistry. W. A. Benjamin, New York 1965. — J. D. Roberts, M. C. Caseria, Basic principles of organic chemistry. W. A. Benjamin, New York-Amsterdam 1965. — J. Heyrovský, J. Kuta, Principles of polarography. Academic Press, New York 1965. — L. Meites, Polarographic techniques. Wiley-Interscience, New York 1966. — F. J. Welcher, Standard methods of chemical analysis, Vol. IIIA, Instrumental analysis. Van Nostrand Co., Princeton-Toronto-London-New York 1966. — A. J. Bard, Electroanalytical chemistry, A series of advances. Marcel Dekker, New York, Vol 1, 1966; Vol. 5, 1972. — H. Kaiser, A. C. Manzies, The limit of detection of a complete analytical procedure. Adam Hilger Ltd., London 1968. — Grupa autora, Analytikum, Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971. — K. J. Clevett, Handbook of process stream analysis. Ellis Horwood, Chichester 1973. — K. A. Connors, Reaction mechanisms in organic analytical chemistry. John Wiley and Sons, New York 1973. — H. H. Emons, H. Keune, H. H. Seydel, Chemische Mikroskopie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1973. — H. Freund, Mikroskopie in der chemischen Technik, u djelu J. Grehm, Handbuch der Mikroskopie in der Technik. Umschau-Verlag, Frankfurt/Main 1974. — F. W. Fifield, D. Kealey, Principles and practice of analytical chemistry. International Textbook Company Ltd., London 1975. — J. K. Foreman, P. B. Stockwell, Automatic chemical analysis. Ellis Horwood, Chichester 1975.

V. Grdinčić D. Maljković Z. Štefanac

INTEGRALNE JEDNADŽBE definiraju se često kao jednadžbe u kojima se nepoznata funkcija nalazi pod znakom integrala. Ta definicija opisuje zajedničko svojstvo integralnih jednadžbi, ali ne precizira dopuštene operacije s nepo-