

dáva sa aj do kúpeľov, používaných pri srážaní viskózy, mydiel atď.

Naproti tomu zasa technologovia v cukrovárnickom priemysle sú nemilo prekvapení nepriemernými vlastnosťami repného pektínu, ktorý, ak sa dostal do cukrovej šťavy, zapričiňuje jej nepriemernú penivosť vo vakuu a pri saturácii zabraňuje srážaniu a oddeľovaniu srazenín pre svoju koloidnú povahu. Iste by technologovia nemali nič proti tomu, keby mohli pracovať už so šťavami depektinizovanými. Úloha, ako náležite odpektinizovať cukorné šťavy, patrí nielen teoretikom, ale aj technologom. Pektiny majú ešte veľkú budúcnosť, a to tak pri procesoch chemicko-technologických, ako aj pri biochemických.

Literatúra :

F. Ehrlich a Schubert: B. 62, 1947 (1929); Biochem. Ztschr. 169, 13 (1926), F. Ehrlich a Sommerfeld; Biochem. Ztschr. 168, 263, (1926); F. Ehrlich, Ztschr. angew. Chem. 40, 1305 (1927); 44, 463 (1931), Chem. — Ztg. 35, 661 (1911). — 2. G. G. Schneider a H. Bock, B. 70, 1617 (1937). — 3. Henglein a Schneider, B. 69, 321 (1936). — 4. van Iterson (L. Corbeau a W. Burgers), Chem. Weckbl. 1933, 2 (C. 1937. I. 312). — 5. H. Staudinger a H. Eilers, B. 69, 819 (1936). — 6. B. Tollens a K. U. Lefèvre; B. 40, 4513 (1907). — 7. H. Bock, Centralblatt für die Zuckerindustrie, Chemie und Technik der Pektine, Nr. 35, 591 (1940). — 8. Fermy, J. pharm. chim. 2, 26, 368 (1840). — 9. Schultz, Lotzkar, Owens a Maclay, J. Physical chem. 49, 554 (1945). — 10. Isbell a Frusch, J. Res. Nat. Bur. Stand. 33, 389 (1944). — 11. Bourquelot a Herissey, C. r. 127, 191 (1898). — 12. Malsch, Bioch. Z. 309, 283 (1941). — 13. Sookne a Harris, J. Res. Nat. Bur. Stand. 26, 65 (1941). — 14. Baker a Woodmansee, Fruit. Prod. J. 23, 164 (1944).

REFERÁTY

Spektrálna analýza

FERDINAND KRÁLÍK

Od čias Kirchoffa a Bunsena (1859), ktorí sú prvými priekopníkmi skúmania spektrálnych vlastností jednotlivých atomov, tento malý úsek vedy prekonal veľký vývoj. Stal sa veľmi dobrým doplnkom pre práce chemické, fyzikálne-chemické a astrofyzikálne. Delíme ho na spektroskopiu, určujúcu vzájomné vzťahy medzi jednotlivými vlnovými dĺžkami vyžiarovaného spektra a spektrochémiu, určujúcu podľa vlnovej dĺžky kvalitu prvku a podľa určitých vzťahov vyžiarovanej intenzity jeho kvantitu. Pokúsime sa krátko načrtnúť stav priemyselne používanej spektrochémie.

Aparatúrne dosiahla spektrálna analýza značnej dokonalosti. Všeobecne sa pre kvalitatívne a kvantitatívne analýzy používa spektrografov s fotografickým zachycovaním spektra od 6.000 do 2.000 Å. Výrobky firiem: Zeiss, Hilger, Bausch & Lomb. Používanie ultrafialovej časti spektra je všeobecnejšie, lebo v tomto rozmedzí sa vyskytuje najväčšie množstvo čiar bežne určovaných prvkov.

V okolí 2.000 Å nastáva už čiastočná absorpcia želatínou fotografickej vrstvy, takže pre kvantitatívne meranie je nevyhnutné použiť osobitné platne. Pre meranie pod 2.000 Å treba použiť osobitný materiál pre optiku spektrografu a vakuum, nakoľko nastáva už tiež absorpcia vzduchom.

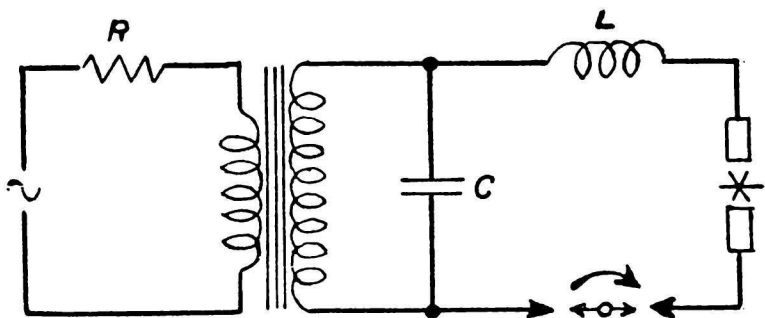
V USA sa hodne rozšírilo použitie mriežkových spektrografov, ktorých vývoj bol viazaný predovšetkým na zdokonalenie vhodnej mriežky. Ich hlavná výhoda spočíva vo väčšej disperzii pri vyšších vlnových dĺžkach. K umožneniu iniciácie atomu je potrebná určitá energia, ktorú môžeme dodať alebo v podobe energie tepelnej alebo elektrickej. V plameni môžeme iniciovať iba atomy prvkov s nízkymi ionizačnými potenciálmi a s nízkymi b. t. (alkalické kovy, alk. zeminy a ich soli).

Iniciácia spektra je druhou dôležitou složkou spektrochémie. Vykonávame ju elektrickou iskrou alebo elektrickým oblúkom. Pre kvalitatívne analýzy je všeobecne výhodnejší oblúk, ktorým dostávame spektrá jednoduchých atomov označené I. a symbolom prvku napr. Na I., čím nám často odpadne zvýšená komplikácia spektra objavením sa čiar spektier ionizovaných atomov. Jeho veľká nevýhoda je v nerovnomernosti výboja.

Pre kvantitatívnu analýzu používame rovnomernejšiu iskru, alebo v špeciálnych prípadoch, kde ide o kvantitatívnu analýzu nízkych obsahov, prerušovaný oblúk podľa Pfeilstickera¹⁾. U nás sa pre vývoj iskry všeobecne používa Feussnerov generátor²⁾ (okruh s transformátornou kapacitou a samoindukciou v spojení s prerušovačom pre umožnenie dostatočného nabíjania kondenzátora podľa schémy, obr. č. 1).

Prerušovaný oblúk podľa Pfeilstickera je oblúkom, u ktorého napätie nestačí pre vznik oblúku a tento sa zapája pomocou iskry:

OBRAZ č. 1.



odvedenej z generátora. Oblúk teda horí len po dobu, kým je iskrou zapálený.

Nové aparatúry americkej výroby majú spojené obidva druhy iniciácie v spojení so zapojením oscilografu pre sledovanie priebehu iniciácie.

Kvalitatívna analýza pomocou spektrografu je najrýchlejšou a najcitlivejšou metódou kvalitatívnu. Nakoľko sa prvky, najmä prvky prechodné, vyznačujú veľkým množstvom čiar, potrebné sú určité znalosti ich polohy a odokrytie koincidencie čiar jednotlivých prvkov pomocou atlasov spektrálnych čiar.

Prevádzanie kvantitatívnej analýzy je umožnené srovnaním veličiny charakterizujúcej veľkosť vyžiarovanej intenzity čiary, teda u fotografickej platne sčernania čiary, prvku hľadaného s prvkom základným, ktorý je v iniciovacej hmote v prebytku. Môžeme pracovať alebo s kovovými elektródami alebo roztokmi. Obidve metódy dávajú po určení vhodných podmienok dobré výsledky. Určovanie vhodných podmienok sa musí riadne preskúmať. Pri dobrej praxi sú výsledky spektrálnej analýzy ekvivalentné výsledkom chemickým, najmä u nízkych obsahov cca do 1%. Spektrálna kvantitatívna analýza našla si cestu predovšetkým do laboratórií priemyslu kovy spracújúceho s používaním kovových elektród. Pri kvantitatívnej analýze uplatňuje sa mnoho faktorov, ktoré sa musia vždy riadne vyšetriť. Len letmo spomenieme niekoľko faktorov ovplyvňujúcich konečný výsledok spektrálnej analýzy.

1. Iniciačné podmienky: kapacita, samoindukcia, veľkosť napätia, odpor v primárnom okruhu, vzdialenosť elektród, tvar elektród, ionizácia výbojového priestoru.

2. Optické podmienky: veľkosť štrbiny, nastavenie šošoviek, vyľúčenie závoja.

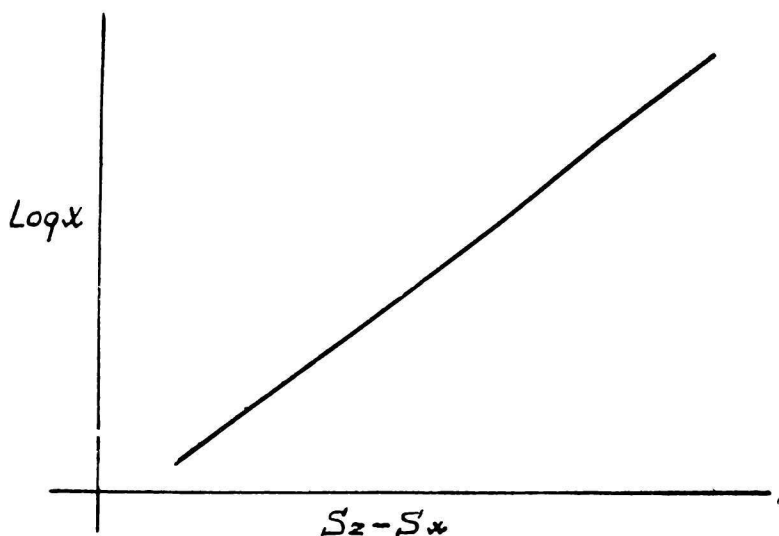
3. Akosť fotografických platní a spôsob vyvolávania, strmosť krivky sčernania.

4. Chyby pri meraní sčernania: chybná veľkosť štrbiny fotoimetru, zlá fotobunka, nerovnomerný svetelný zdroj.

Pri kvantitatívnej analýze, ako sme už spomenuli, porovnáваме intenzitu čiary prvku hľadaného s prvkom základným. Pre kvantitatívnu analýzu použilo sa viac metód na horeuvedenom princípe (metóda homogenných párov, metóda troch čiar, metóda merania šírky čiary, ale dnes najpoužívanejšia metóda je metóda dvoch čiar (Zweilinienvverfahren). Základom tejto je ešte dosiaľ dobre teoreticky neodôvodnený vzťah logaritmickú závislosti rozdielu sčernania čiary prvku základného na obsahu prvku hľadaného.

$$S_z - S_x = 10 g x + k,$$

z toho vyplýva priamková závislosť (obr. č. 2) obsahu hľadaného prvku na rozdiel sčernania. Stačí nám teda určenie troch bodov tejto priamky (pre väčšiu presnosť), aby sme mohli previesť kvantitatívnu analýzu vzorkov ostatných, čo odpovedá použitiu troch



druhov ciachovacích elektród alebo ciachovacích roztokov. Použitie ciachovacích elektród je v spektrálne analytickej praxi najviac rozšírené. Kvantitatívnu spektrálnu analýzu môžeme previesť aj z roztokov. Táto analýza má nevýhodu v tom, že sa roztok nanáša na uhlíkovú elektródu, dáva však v niektorých prípadoch (napr. stanovenie nečistôt v Cu) lepšie výsledky ako analýza s elektródami kovovými. Tieto ciachovacie elektródy vyrába v Anglicku firma Hilger, v USA ASTM skoro pre všetky druhy kovových materiálov.

Zachovaním podmienok vyvolávania a uštalovania môžeme prejsť aj k priamemu určovaniu podľa raz určenej ciachovacej priamky.

Kvantitatívna spektrálna analýza je výhodná najmä pre analýzy sériové s približne rovnakým chemickým složením. Jej vývoj dnes veľmi pokročil, najmä v USA pre práce seriové so zavedením fotobuniek pre priame meranie intenzity čiar a s použitím galvanometra, resp. oscilografu je možné určiť složenie priamo bez fotografickej platne.

Literatúra:

K. Pfeilsticker, Z. Elch. 43 (1937) 718. — O. Feussner, Zeiss Nachr. 4, 1933. — R. A. Sayer: Experimental Spectroscopy. Chapman & Hall, London 1945. — W. Selth-K. Ruthardt: Chemische Spektralanalyse J. Springer, Berlin 1941. — Twyman F.: The Spectrochemical Analysis of Metals and Alloys. New York, Chemical Publishing Co. 1941. — Atlasy spektrálnych čiar: Gerlach-Riedt: Die chemische Emissionsspektralanalyse, 1936, Verl. Voss Leipzig. — Kaiser-Ritschl: Tabellen der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Springer, Berlin 1939. — M. I. T. Wave length Tables, G. R. Harrison ed. (Wiley, New York 1939.)