

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

238910

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 22 04 83

/21/ PV 2876-83

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 27/26

C 07 C 155/06

(40) Zverejnené 16 04 85

(45) Vydané 16 03 87

(75)
Autor vynálezu

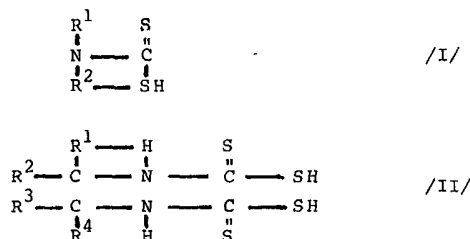
LUČANSKÝ DUŠAN ing. CSc., TEREN JÁN ing. CSc., POLONSKÝ JOZEF ing. CSc.,
PUKÁČOVÁ ANNA prom chem., OBDRŽÁLKOVÁ JANA ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob analýzy ionogénnych zložiek solí alkylditiokarbamidových kyselín

Spôsob analýzy ionogénnych zložiek solí alkylditiokarbamidových kyselín, vyznačujúci sa tým, že analýza ionogénnych zložiek, najmä alkylditiokarbamidánov, síranov, dusičnanov, chloridov, acetátov, amónia, etyléndiamínu, hexametyléntetramínu, Na^+ , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} vo vode rozpustných a/alebo nerozpustných solí alkylditiokarbamidových kyselín po ich chemickom rozložení chelátotvornými látkami a/alebo vymieňačmi iónov a/alebo kyselinami a/alebo oxidačno-redukčnými látkami a/alebo účinkom tepla na iónové zložky rozpustné vo vode, sa uskutoční v izotachoforetickej kolóne pri zvolenej intenzite elektrického prúdu s vodiacim elektrolytom a s ukončujúcim elektrolytom, analyzované zložky sa v ich odpovedajúcich zónach detegujú vodivostným a/alebo gradient-potenciálovým a/alebo spektrofotometrickým a/alebo termometrickým a/alebo vysokofrekvenčným vodivostným a/alebo radiačným detektorom a z nameraných dĺžok zón analyzovaných zložiek alebo signálu detektora proporcionálnemu pohyblivosti analyzovanej zložky sa určí obsah zložiek alebo uskutoční sa ich identifikácia v analyzovanej zložke.

Vynález sa týka spôsobu analýzy ionogénnych zložiek solí alkylditiokarbamidových kyselín najmä vo fungicídných prípravkoch na báze komplexných kovových solí etylénbisditiokarbamidových kyselín.

Solí alkylditiokarbamidových kyselín, ktoré sú predmetom analýzy spôsobom podľa vynálezu je možné odvodiť od kyselín vyjadrených všeobecným vzorcom I alebo II :



Všeobecným vzorcom I sú vyjadrené N,N-dialkylditiokarbamidové a vzorcom II N,N-dialkylbisditiokarbamidové kyseliny, v ktorých R^1 , R^2 , R^3 a R^4 znamenajú alkyl ako je metyl, etyl, propyl alebo butyl alebo vodík v rôznej kombinácii.

Náhradou katiónu vodíka v alkylditiokarbamidových kyselinách vzorca všeobecného I alebo II katiómi prvkov alkalických kovov, alkalických zemín alebo iónmi amóniovými vznikajú vo vode rozpustné soli a náhradou vodíka katiómi kovových prvkov M vznikajú vo vode málo rozpustné soli.

Solí alkylditiokarbamidových kyselín resp. prípravkov s ich obsahom sú využívané ako pôdne fumiganty, gumárenské urýchľovače, analytické činidlá, zložky liečiv a snád najrozšírenejšie uplatnenie našli v poľnohospodárskej praxi v oblasti ochrany rastlín ako fungicídy.

Medzi najrozšírenejšie, veľmi účinné a univerzálne fungicídné prípravky na báze solí alkylditiokarbamidových kyselín patria kovové soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny, z ktorých najznámejšie sú mangán /2 + / alebo zinok /2 + / etylénbisditiokarbamidán /známe pod všeobecným názvom maneb/, zineb/, mangán /2 + / zinok /2 + / etylénbisditiokarbamidán /mankozeb/, zmesné komplexné soli s obsahom manebu a niektorého kovového prvku zo skupiny M a tiež zinok /2 + / alebo železo /3 + / metylénditiokarbamidán /všeobecný názov feribam alebo zirebam/.

Základnými látkami na výrobu kovových solí etylénbisditiokarbamidánových kyselín sú di-sodná alebo diamónna soľ kyseliny etylénbisditiokarbamidovej /všeobecný názov nabam alebo ambam/.

Na stanovenie alkylditiokarbamidánov možno využiť ich zrážacie reakcie so soľami kovov; elektrochemické metódy, odmerné metódy, napr. priamu titráciu s jódrom. Všetky analytické metódy, ktoré sú založené na týchto základoch, postrádajú špecifičnosť za prítomnosti interferujúcich látok, ktoré sú často normálnymi prísadami alkylditiokarbamidánov.

Väčšie uplatnenie a prednosti, hlavne čo sa týka špecifičnosti majú pri analýze alkylditiokarbamidánov chromatografické separačné metódy, najmä chromatografia na papieri a na tenkých vrstvách, vysokoučinná kvapalinová chromatografia alebo plynová chromatografia.

Rozšírenou a oficiálne odporúčanou analytickou metódou na stanovenie alkylditiokarbamidánov je metóda založená na rozklade alkylditiokarbamidánu, konverzii produktu rozkladu /sírouhlíka/ na xantogenát a jeho stanovenie titráciou jódrom.

Hoci táto metóda sa považuje za špecifickú pre alkylditiokarbamidány je dokázané, že tiosulfáty zapríčiňujú nižšie výsledky stanovenia a nie je vylúčený interferenčný vplyv niektorých ďalších prísad v analyzovanej vzorke.

Analýzu kationických zložiek v soliach alkylditiokarbamidových kyselín možno po prípadnej mineralizácii vzorky uskutočniť rôznymi metódami. Na stanovenie kovových prvkov v soliach alkylditiokarbamidových kyselín sú veľmi rozšírené chelatometrické titračné metódy.

Teraz sa zistilo, že analýzu ionogénnych zložiek solí alkylditiokarbamidových kyselín možno uskutočniť spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že analýza ionogénnych zložiek, najmä alkylditiokarbamidov, síranov, dusičnanov, chloridov, acetátov, amónia, etyléndiamínu, hexametylén-tetramínu, iónov sodíka Na^+ , mangánu Mn^{2+} , zinku Zn^{2+} , kobaltu Co^{2+} , Co^{3+} , železa Fe^{2+} , Fe^{3+} , niklu Ni^{2+} , medi Cu^{2+} , kadmia Cd^{2+} , cínu Sn^{2+} , antimónu Sb^{3+} , ortuti Hg^{2+} , hliníka Al^{3+} , chrómu Cr^{3+} vo vode rozpustných a/alebo nerozpustných solí alkylditiokarbamidových kyselín po ich chemickom rozložení chelátotvornými látkami a/alebo vymieňačmi iónov a/alebo kyselinami a/alebo oxidačno-redukčnými látkami a/alebo účinkom tepla na iónové zložky rozpustné vo vode, sa uskutoční v izotachoforetickej kolóne pri zvolenej intenzite elektrického prúdu s vodiacim elektrolytom a s ukončujúcim elektrolytom, analyzované zložky sa v ich odpovedajúcich zónach detegujú vodivostným a/alebo gradient-potenciálovým a/alebo spektrofotometrickým a/alebo termometrickým a/alebo vysokofrekvenčne vodivostným a/alebo termometrickým a/alebo vysokofrekvenčne vodivostným a/alebo radiačným detektorom a z nameraných dĺžok zón analyzovaných zložiek alebo signálu detektora proporcionálnemu pohyblivosti analyzovanej zložky sa určí obsah zložiek alebo uskutoční sa ich identifikácia v analyzovanej zložke.

Ako súčasť vodiaceho elektrolytu pri anionickej izotachoforéze sa použije anión s väčšou alebo rovnakou pohyblivosťou spomedzi analyzovaných aniónov a katión s tlmivou vlastnosťou v oblasti pH 2,0 až 10,0 pri kationickej izotachoforéze katión s pohyblivosťou väčšou alebo rovnakou spomedzi analyzovaných katiónov a anión s tlmivou vlastnosťou v oblasti pH 1,8 až 10,0 a súčasťou ukončujúceho elektrolytu pri anionickej izotachoforéze anión s najmenšou pohyblivosťou z analyzovaných aniónov a pri kationickej izotachoforéze katión s najmenšou pohyblivosťou z analyzovaných katiónov. Analýza ionogénnych zložiek solí alkylditiokarbamidových kyselín spôsobom podľa vynálezu je založená na úplne odlišnom princípe ako je to pri dosiaľ zaužívaných analytických metódach a má oproti nim celý rad výhod.

Spôsobom podľa vynálezu sa analyzované zložky rozseparujú v izotachoforetickej kolóne na základe ich rôznej pohyblivosti v elektrickom poli. Analyzovaný roztok sa injektuje do izotachoforetickej kolóny medzi rozhranie dvoch základných elektrolytov a to tzv. vodiaceho a ukončujúceho elektrolytu.

Vodiaci elektrolyt obsahuje ión /katión alebo anión podľa toho či ide o kationickú alebo anionickú izotachoforetickú analýzu/ s najväčšou pohyblivosťou v elektrickom poli zo všetkých analyzovaných ionogénnych zložiek, t.j. katiónov alebo aniónov.

Súčasťou vodiaceho elektrolytu je protiión, ktorý má acido - bázickú tlmivú vlastnosť. Druhý základný elektrolyt - ukončujúci elektrolyt - obsahuje ión s najmenšou pohyblivosťou v elektrickom poli zo všetkých analyzovaných ionogénnych zložiek.

Separácia sa uskutočňuje pri konštantnom elektrickom prúde a iónové formy látok migrujú k opačne nabitej elektróde. Po určitom čase separácie sa dosiahne ustálený stav a vtedy separované látky sú usporiadané na základe svojich pohyblivostí do odpovedajúcich zón, pričom všetky zóny migrujú konštantnou rýchlosťou.

Každá zóna obsahuje okrem odpovedajúcej separovanej látky aj látku použitú vo funkcii protiiónu. Fyzikálno-chemické vlastnosti jednotlivých zón sú rovnorodé a menia sa skokom od zóny k zóne.

Táto skutočnosť sa využíva na detekciu separovaných zložiek v odpovedajúcich zónach. Smerom od vodiaceho elektrolytu k ukončujúcemu elektrolytu stúpa v jednotlivých zónach intenzita elektrického poľa, odpor, teplota, pH alebo sa menia absorpčné vlastnosti elektromagnetického žiarenia.

Na základe merania zmeny niektorej z fyzikálno-chemických vlastností možno na detekciu separovaných látok v ich zónach využiť predovšetkým gradient - potenciálový a/alebo vodivostný a/alebo termický a/alebo spektrofotometrický a/alebo pH a/alebo vysokofrekvenčne vodivostný detektor.

Za určitých podmienok analýzy, ktoré sú vyjadrené tzv. operačným systémom analýzy /intenzita elektrického prúdu, zloženie a koncentrácia vodiaceho elektrolytu, geometrické rozmery použitej izotachoforetickej kolóny atď./ je veľkosť nameraného signálu detektora v odpovedajúcej zóne separovanej látky konštantná a pre určitú látku charakteristická.

Táto skutočnosť sa využíva pri kvalitatívnej analýze látok, najmä pri ich identifikácii. Na kvalitatívnu analýzu postačuje merať výšku vlny na izotachoforeograme registrovanú zapisovačom a porovnávať ju z výškou vlny predpokladanej látky.

Medzi dĺžkou zóny určitej látky a jej látkovým množstvom v zóne t.j. aj jej injektovaným množstvom do izotachoforetickej kolóny v ustálenom stave separácie platí priamoúmerná závislosť, čiže mierou kvantítity pri izotachoforetickej analýze je dĺžka zóny analyzovanej látky.

Koncentrácia separovaných látok v zónach je určená hlavne koncentráciou a zložením vodiaceho elektrolytu a je nezávislá od koncentrácie analyzovaného roztoku. Kvantitatívnu analýzu je možno najjednoduchšie uskutočniť metódou kalibračnej krivky.

Spôsobom podľa vynálezu sa soli alkyliditiokarbamidových kyselín, ktoré sú nerozpustné vo vode, rozložia pôsobením chelátotvorných látok s výhodou zo skupiny aminopolykarboxylových kyselín, napr. kyselinou nitrilotrioctovou, dietyltriainopentaoctovou /DTPA/, etyléndiaminotetraoctovou /EDTA/, cyklohexándiaminotetraoctovou /CHEDTA/, bis-2-aminoetyléntetraoctovou, 1,2-bisaminoetoxyetántetraoctovou na iónové zložky rozpustné vo vode a to na chelatonáty kovových prvkov a alkyliditiokarbamidany so záporným nábojom.

Toto umožňuje súčasne vedľa seba rozseparovať anionickou izotachoforézou ionogénne zložky t.j. katióny a anióny v soliach kovových prvkov alkyliditiokarbamidových kyselín nerozpustných vo vode a uskutočniť ich kvantitatívnu alebo kvalitatívnu analýzu vyhodnotením izotachoforeogramu okamžite po ukončení separácie, čo je výhodou oproti ostatným analytickým metódam.

Spôsobom podľa vynálezu možno analýzu kovových prvkov M uskutočniť aj tak, že ich alkyliditiokarbamidová soľ nerozpustná vo vode sa rozloží alebo úplne zmineralizuje účinkom minerálnych a/alebo organických kyselín a/alebo oxidačno-redukčnými látkami a/alebo teplom a uvoľnené katióny kovových prvkov M sa viažu do chelátového komplexu, ktorý sa opäť analyzuje anionickou izotachoforézou.

Po uvoľnení katiónov kovových prvkov M z ich vo vode nerozpustných solí možno výhodne uskutočniť analýzu kovových katiónov spôsobom podľa vynálezu anionickou izotachoforetickou analýzou aj tak, že do izotachoforetickej kolóny sa injektuje len analyzovaný roztok uvoľnených katiónov a ako ukončujúci elektrolyt sa použije chelátotvorná látka, ktorá viaže analyzované katióny do chelátu počas anionickej izotachoforetickej separácie.

Spôsobom podľa vynálezu možno analyzovať katióny alkalických prvkov, alkalických zemín, ióny amónia v alkyliditiokarbamidov rozpustných vo vode a katióny kovových prvkov M po ich uvoľnení z alkyliditiokarbamidov nerozpustných vo vode kationickou izotachoforézou.

Spôsobom podľa vynálezu možno uskutočniť izotachoforetickú analýzu ionogénnych zložiek v nerozpustných alkyliditiokarbamidových soliach po ich rozklade vymieňačmi iónov a desorpcii iónových zložiek z vymieňača iónov.

Možnosť kombinácie analýzy kovových prvkov M kationickou alebo anionickou izotachoforézou vo forme chelátov a to samotných alebo za prítomnosti alkyliditiokarbamidov je výhodou vte-

dy, keď nie je možné nájsť optimálne podmienky pre separáciu všetkých ionogénnych zložiek v analyzovanej zmesi a/alebo keď sa prejavuje pri separácii zložiek interferenčný vplyv konkurenčných reakcií ligandov chelátotvorných látok a alkylditiokarbamidových kyselín s kationmi kovových prvkov alebo dochádza k rozpadu chelátu kovového prvku a/alebo k vytvoreniu zmesných zón separovaných zložiek.

Veľkou výhodou analýzy ionogénnych zložiek v soliach alkylditiokarbamidových kyselín spôsobom podľa vynálezu je špecifičnosť, rýchlosť a jednoduchosť.

Reakčné prímesi alebo rozkladné produkty alkylditiokarbamidánov sú zväčša neionogénne látky, t.j. nemigrujúce pri izotachforetickej separácii a nemôžu tak rušiť analýzu.

Rozklad komplexnej soli kovového prvku alkylditiokarbamidánu s chelátotvornou látkou trvá 10 až 15 min. Izotachforetickú analýzu za použitia izotachforetického analyzátora /kolóna s gradient-potenciálovým detektorom/ bolo možné uskutočniť za 6 až 10 min.

Spôsobom podľa vynálezu možno uskutočniť analýzu vo vode rozpustných solí alkylditiokarbamidánových kyselín jednoducho, priamo analýzou ich vodných roztokov bez akejkoľvek úpravy, čo zároveň okrem jednoduchoosti predstavuje skrátenie času analýzy.

Výhodou stanovenia obsahu mangánu a zinku spôsobom podľa vynálezu vo fungicídnych prípravkoch typu mankozeb je to, že nie je potrebné používať pri analýze kyanid draselný - prudký jed za účelom maskovania zinku, ako predpisuje oficiálna komplexometrická metóda.

Ďalšou výhodou analýzy ionogénnych zložiek v soliach alkylditiokarbamidových kyselín spôsobom podľa vynálezu je, že ich koncentrácia v ustálenom stave separačného procesu je adjustovaná na koncentráciu vodiaceho elektrolytu a vhodnou voľbou jeho koncentrácie možno zvyšovať medzu dôkazu metódy.

Táto skutočnosť má praktický význam pri analýze alkylditiokarbamidánov vo veľmi zriedených vzorkách, napr. pri štúdiu rozkladných procesov fungicídnych prípravkov /pri stanovení rezíduí/ v rastlinnom materiáli, vo vodách atď..

Medza dôkazu analýzy izotachforezy je veľmi vysoká. Na úplnú kvitatívnu alebo kvalitatívnu analýzu látok postačuje do izotachforetickej kolóny injektovať látkové množstvo od 10^{-8} do 10^{-11} mólu analyzovanej látky v objeme 1 mm³ roztoku.

Spôsobom podľa vynálezu možno uskutočniť analýzu ionogénnych zložiek solí alkylditiokarbamidových kyselín aj tak, že izotachforetická separácia sa uskutoční v nevodnom prostredí s výhodou vo vodno-alkoholickom rozpúšťadle /napr. zmes vody a metanolu, resp. etanolu/, čím možno niekedy dosiahnuť zlepšenie účinnosti separačného procesu, čo je výhodou.

Presnosť analýzy izotachforezou je vysoká a je porovnateľná napríklad s metódou plynovej chromatografie. Výhodou analýzy spôsobom podľa vynálezu je tiež to, že možno analyzovať ionogénne reakčné prímesi alkylditiokarbamidových kyselín ako sú sulfidy, tiouhličitan, tiosulfáty, ďalej anióny vo vode rozpustných solí kovových prvkov M, ako sú sírany, chloridy, dusičnany, octany atď. a tiež ďalšie látky, ktoré sa používajú pri úprave komerčných prípravkov, napr. hexametyléntetraamínu vo fungicídnych prípravkoch.

Výhodou analýzy predmetnej skupiny látok spôsobom podľa vynálezu je aj to, že v súčasnosti sú k dispozícii komerčné izotachforetické analyzátory s dvojkolónovým systémom t.j. s predseparačnou a analytickou kolónou.

Tieto analyzátory umožňujú v priebehu izotachforetickej analýzy odfiltrovať pri vyššej hodnote elektrického prúdu z analyzovanej zmesi látky tie látky, ktoré sú nezaujímavé z analytického hľadiska /napr. sírany, dusičnany, chloridy, ktoré sú prebytočnými látkami v analy-

zovanom roztoku po ukončení mineralizácie vzorky/ a podrobiť analýze v analytickej kolóne len analyticky významné látky; možnosť takejto operácie prispieva k skráteniu času izotachometrickej analýzy.

Vo funkcii ukončujúceho elektrolytu je možné u anionickej izotachoforézy s výhodou použiť napr. kyselinu glutámovú, kaprónovú, morfolínétánsulfónovú, kakodylovú, p-aminobenzóvú, nikotínovú, pelargónovú, EDTA, CHEDTA, atď. a vo funkcii vodiaceho elektrolytu zmes kyseliny chlorovodíkovej a glycínu, betaalanínu, kreatinínu, hexametyléntetraamínu, L-histidínu, anilínu, imidazolu, trishydroxymetylaminoetánu a ďalšie látky, ktoré majú tlmivé acidobázické vlastnosti v oblasti pH 2 až 10.

Vo funkcii ukončujúceho elektrolytu v prípade kationickej izotachoforézy je možné použiť s výhodou napr. chlorid lítny, tetrametylamónium chlorid, trishydroxymetylaminoetán atď., a vo funkcii vodiaceho elektrolytu kyselinu chlorovodíkovú, sírovú, jodičnú a to ako samotné alebo v zmesi s ich soľami, s výhodou draselnými.

Na priložených obr. 1 až 2 sú znázornené izotachoforeogramy separácie niektorých zložiek. Na obr. 1 sú znázornené izotachoforeogramy nasledujúcich zložiek solí alkylditiokarbamidových kyselín: chloridov 1, etylén isditiokarbamidov 2, chelátu CHEDTA Zn^{2+} 3, chelátu CHEDTA Mn^{2+} 4, CHEDTA 5, glutamátu 6, na izotachoforeograme A je znázornená separácia chloridov 1, etylénbisditiokarbamidov 2, CHEDTA Zn^{2+} 3, CHEDTA Mn^{2+} 4, CHEDTA 5 a glutamátu 6, na izotachoforeograme B je znázornená separácia chloridov 1, CHEDTA Zn^{2+} 3, CHEDTA Mn^{2+} 4 a CHEDTA 5 a na izotachoforeograme C je znázornená separácia chloridov 1, CHEDTA Zn^{2+} 3, CHEDTA Mn^{2+} 4, CHEDTA 5 a glutamátu 6. R je odpor v zónach a t čas analýzy.

Na obr. 2 je znázornený izotachoforeogram separácie chloridov 1, etylénbisditiokarbamidov 2, dimetylditiokarbamidov 7, morfolínoditiokarbamidov 8, dietylditiokarbamidov 9, piperidýlditiokarbamidov 10, dipropylditiokarbamidov 11, dibutylditiokarbamidov 12, a MES 13.

R je odpor v zónach a t je čas analýzy. Podmienky analýzy sú uvedené v tabuľke 1.

Izotachoforeogram na obr. 1 A, B a 2, predstavuje analýzu modelovej vzorky. Izotachoforeogram na obr. 1 C predstavuje analýzu mankozebu /vzorka Dithanu - M 45/.

Izotachoforeogramy na obr. 1 a 2 boli zostrojené za podmienok analýzy uvedených v tab. 1. Izotachoforeogramy boli zostrojené pri hodnote elektrického prúdu 200 μA /obr. 1/ a 80 μA /obr. 2/.

Izotachoforeogramy na obr. 1 boli zostrojené za použitia izotachoforetického analyzátora zhotoveného vo Výskumnom ústave analytickej chémie - ČSAV, Brno /plošná kolóna z organického skla a teflónu o dĺžke 20 cm a priereze 0,2 x 1 mm; gradient - potenciálový detektor/.

Izotachoforeogram na obr. 2 bol zostrojený na použitia izotachoforetického analyzátora zhotoveného na Technickej univerzite v Eindhovene, Holandsko /teflonová kapilárna kolóna o dĺžke asi 20 cm a priemere 0,3 mm; vodivostný detektor s diferenciálnym záznamom/.

Spôsob analýzy ionogénnych zložiek v soliach alkylditiokarbamidových kyselín podľa vý-
nálezu objasňujú avšak neobmedzujú ďalej uvedené príklady.

P r í k l a d 1

Stanovenie alkylditiokarbamidov, síranov, mangánu, zinku /dusičnanov, chloridov a ďalších kovových prvkov zo skupiny M/v soliach alkylditiokarbamidových kyselín nerozpustných vo vode.

Do kádinky na 150 cm³ sa naváži 0,3 až 0,4 g vzorky, pridá sa 50 cm³ 0,05 M roztoku

CHEDTA, 5 cm³ 10% roztoku amoniaku vo vode. Obsah kadičky sa intenzívne mieša asi 12 min. za použitia elektromagnetického miešadla a po rozpustení zložiek sa získaný číry roztok preniesie do odmernej banky na 100 cm³.

Z tohoto roztoku sa na izotachoforetickú analýzu použije 2 µl. Izotachometrická analýza sa uskutoční za podmienok uvedených v tab. 1. Na izotachoforeograme sa odčíta dĺžka zón jednotlivých zložiek a z kalibračnej krivky sa odčíta ich koncentrácia v analyzovanom roztoku a vypočíta obsah vo vzorke.

Kalibračná krivka sa zostrojí ako závislosť nameranej dĺžky zóny určitej zložky na izotachoforeograme od jej analyzovaného látkového množstva v štandardnom roztoku použitého na analýzu.

Štandardné roztoky zložiek pre zostrojenie kalibračnej krivky sa pripravujú tak, aby koncentrácia zložiek v roztokoch bola v rozsahu od 0,001 do 0,01 mol . dm⁻³. Dĺžka zóny chloridov sa určí na základe merania rozdielu času základnej zóny na izotachoforeograme odpovedajúcej vodiacej a ukončujúcej elektrolytu a prvej zóny zložky na izotachoforeograme analyzovanej za prítomnosti chloridov.

Pr í k l a d 2

Stanovenie alkylditiokarbamidánov v soliach nerozpustných vo vode.

Rozklad vzorky sa uskutoční za použitia chelátotvornej látky napr. EDTA, DTPA, CHEDTA ako v príklade 1 a podobne sa pripraví analyzovaný roztok. Separácia zložiek sa uskutoční za podmienok uvedených v tab. 1. Analýza sa vyhodnotí metódou kalibračnej krivky.

Pr í k l a d 3

Stanovenie alkylditiokarbamidánov, dusičnanov, /síranov, chloridov, octanov/ v soliach rozpustných vo vode.

Pripraví sa analyzovaný roztok vzorky na analýzu jej rozpustením vo vode tak, aby celková koncentrácia zložiek bola asi 0,01 mol . dm⁻³. Z tohoto roztoku sa použije na izotachoforetickú analýzu 1 až 2 mm³ a uskutoční sa separácia zložiek za podmienok uvedených v tab. 1. Analýza sa vyhodnotí metódou kalibračnej krivky.

Pr í k l a d 4

Stanovenie mangánu a zinku /alebo ďalších prvkov zo skupiny M/ v soliach alkylditiokarbamidových kyselín.

Do kúželovej banky na 250 cm³ sa naváži 0,3 až 0,5 g vzorky, pridá sa 2 cm³ koncentrovanej kyseliny dusičnej a 6 cm³ koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej /alebo 4 cm³ konc. kyseliny dusičnej a 5 cm³ 10% roztoku peroxidu vodíka/.

Obsah banky sa zahrieva na elektrickej platni až do odparenia zvyškov kyselín. Do banky sa pridá 30 cm³ vody, roztok sa preniesie do odmernej banky na 100 cm³ a objem roztoku sa upraví vodou po značku.

Z tohoto roztoku sa injektuje do izotachoforetickej kolóny 2 mm³. Izotachoforetická separácia sa uskutoční za podmienok uvedených v tabuľke 1. Analýza sa vyhodnotí metódou kalibračnej krivky.

P r í k l a d 5

Stanovenie sodíka, amónia, vápnika /prvkov zo skupiny M/ v soliach alkylditiokarbamidových kyselín.

Pripraví sa roztok vzorky na analýzu jej rozpustením, resp. vylúhovaním vo vode /pri nerozpustných soliach vo vode ako v príklade 4/ tak, aby koncentrácia zložiek bola asi $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Izotachoforetická separácia sa uskutoční za podmienok uvedených v tabuľke 1. Analýza sa vyhodnotí metódou kalibračnej krivky.

P r í k l a d 6

Identifikácia neznámej látky vo vzorke.

Uskutoční sa separácia zložiek v analyzovanom roztoku bez a za prídavku porovnávannej látky za určitých podmienok analýzy /napr. uvedených v príklade 1 /tab. 1//. Ak výšky vln, resp. dĺžky zón identifikovanej a porovnávannej látky na izotachoforeograme splývajú, resp. proporcionálne k injektovanému množstvu porovnávannej látky sa predtýkajú je pravdepodobné, že porovnávaná látka je totožná s neznámou - identifikovanou látkou.

Na zabezpečenie väčšej spoľahlivosti správnosti indentifikácie postup sa opakuje za zmenených podmienok v operačnom systéme analýzy /napr. za podmienok ako v príklade 2 /tab. 1//. Pri výbere porovnávaných látok možno sa orientovať podľa vzájomnej súvislosti disociačných konštánt a pohyblivosti látok v elektrickom poli.

T a b u ľ k a 1

Podmienky operačného systému analýzy použité v príkladoch postupu analýzy a pri zostrojení izotachoforeogramov spôsobom podľa vynálezu

Číslo príkladu	Číslo obrázku	Vodiaci elektrolyt	Ukončujúci elektrolyt	Intenzita elektrického prúdu v μA	Spôsob separácie
1		0,01 M HCl/beta-alanín; pH = 3,30	0,01 M kys. glutámová, resp. CHEDTA	20 - 500	anionická
2	2	0,01 M HCl/I-histidín; pH = 6,0	0,01 M kys. glutámová, kapronová, MES, EDTA, CHEDTA	20 - 500	anionická
3		0,01 M HCl/hexametyléntetraamín; pH = 5,3	0,01 M MES	20 - 500	anionická
4	1 A, B, C	0,01 M HCl/beta-alanín; 3,20	0,01 M CHEDTA, kys. glutámová	20 - 500	anionická
5		0,01 M kys. octová/KOH; pH = 5,0	0,01 M trishydroxymetylaminooctán, kys. 2-aminokapronová	20 - 300	kationická

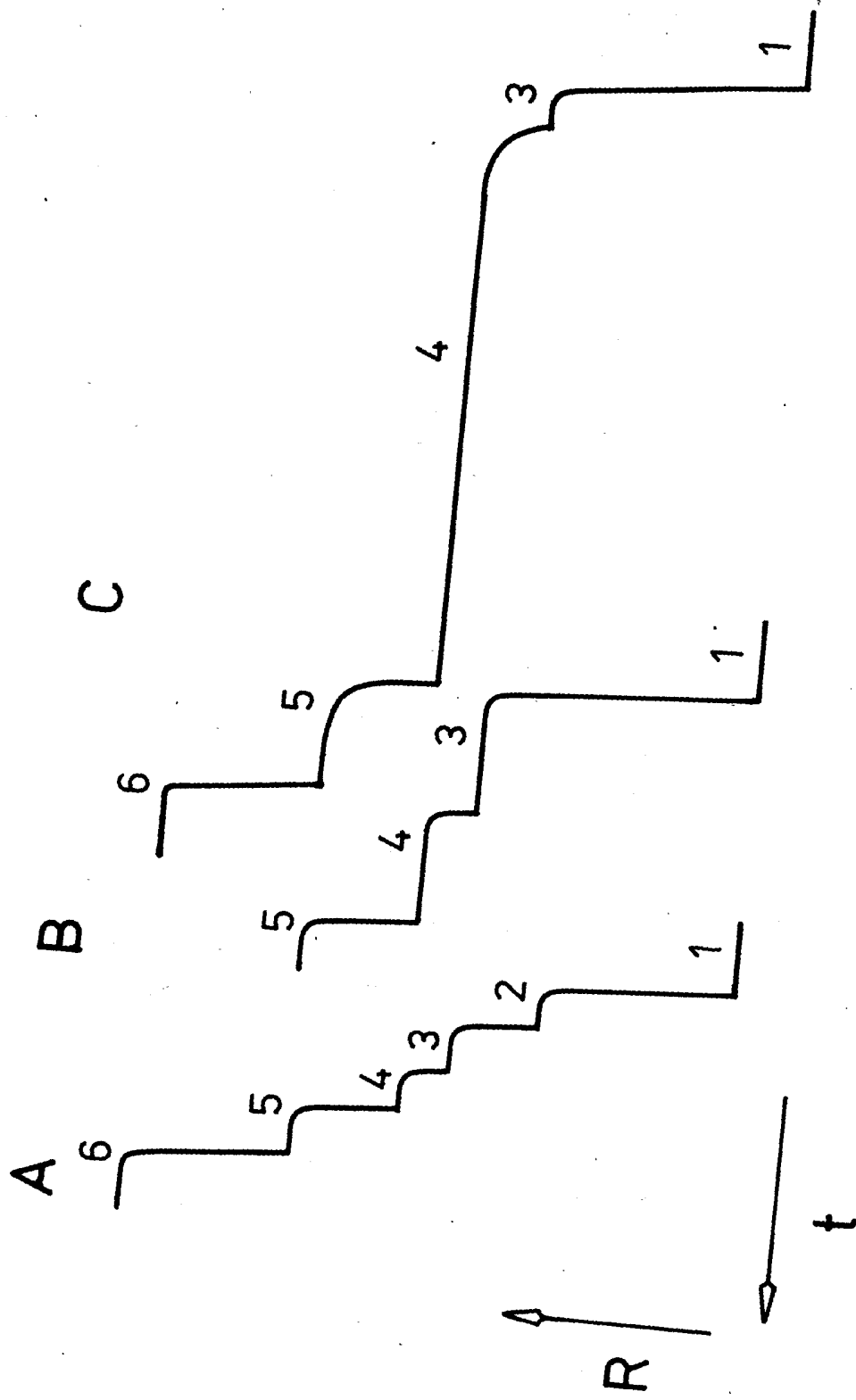
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob analýzy ionogénnych zložiek solí alkylditiokarbamidových kyselín, vyznačujúci sa tým, že analýza ionogénnych zložiek, najmä alkylditiokarbamidánov, síranov, dusičnanov, chloridov, acetátov, amónia, etyléndiamínu, hexametyléntetraamínu, iontov sodíka Na^+ , mangánu Mn^{2+} , zinku Zn^{2+} , kobaltu Co^{2+} , Co^{3+} , železa Fe^{2+} , Fe^{3+} , niklu Ni^{2+} , medi Cu^{2+} , kadmia Cd^{2+} , cínu Sn^{2+} , antimónu Sb^{3+} , ortuti Hg^{2+} , hliníka Al^{3+} , chrómu Cr^{3+} vo vode rozpustných a/alebo nerozpustných solí alkylditiokarbamidových kyselín po ich chemickom rozložení chelátotvornými látkami a/alebo kyselinami a/alebo oxidačno-redukčnými látkami a/alebo účinkom tepla na iónové zložky rozpustné vo vode, sa uskutoční v izotachforetickej kolóne pri zvolenej intenzite elektrického prúdu s vodiacim elektrolytom a s ukončujúcim elektrolytom, analyzované zložky sa v ich odpovedajúcich zónach detegujú vodivostným a/alebo gradient-potenciálovým a/alebo spektrofotometrickým a/alebo termometrickým a/alebo vysokofrekvenčným vodivostným a/alebo radiačným detektorom a z nameraných dĺžok zón analyzovaných zložiek alebo signálu detektora proporcionálnemu pohyblivosti analyzovanej zložky sa určí obsah zložiek alebo uskutoční sa ich identifikácia v analyzovanej zložke.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako súčasť vodiaceho elektrolytu pri anionickej izotachforeze sa použije anión s väčšou alebo rovnakou pohyblivosťou spomedzi analyzovaných aniónov a katión s tlmivou vlastnosťou v oblasti pH 2,0 až 10,0, pri kationickej izotachforeze katión s pohyblivosťou väčšou alebo rovnakou spomedzi analyzovaných katiónov a anión s tlmivou vlastnosťou v oblasti pH 1,8 až 10,0 a súčasťou ukončujúceho elektrolytu pri anionickej izotachforeze anión s najmenšou pohyblivosťou z analyzovaných aniónov a pri kationickej izotachforeze katión s najmenšou pohyblivosťou z analyzovaných katiónov.

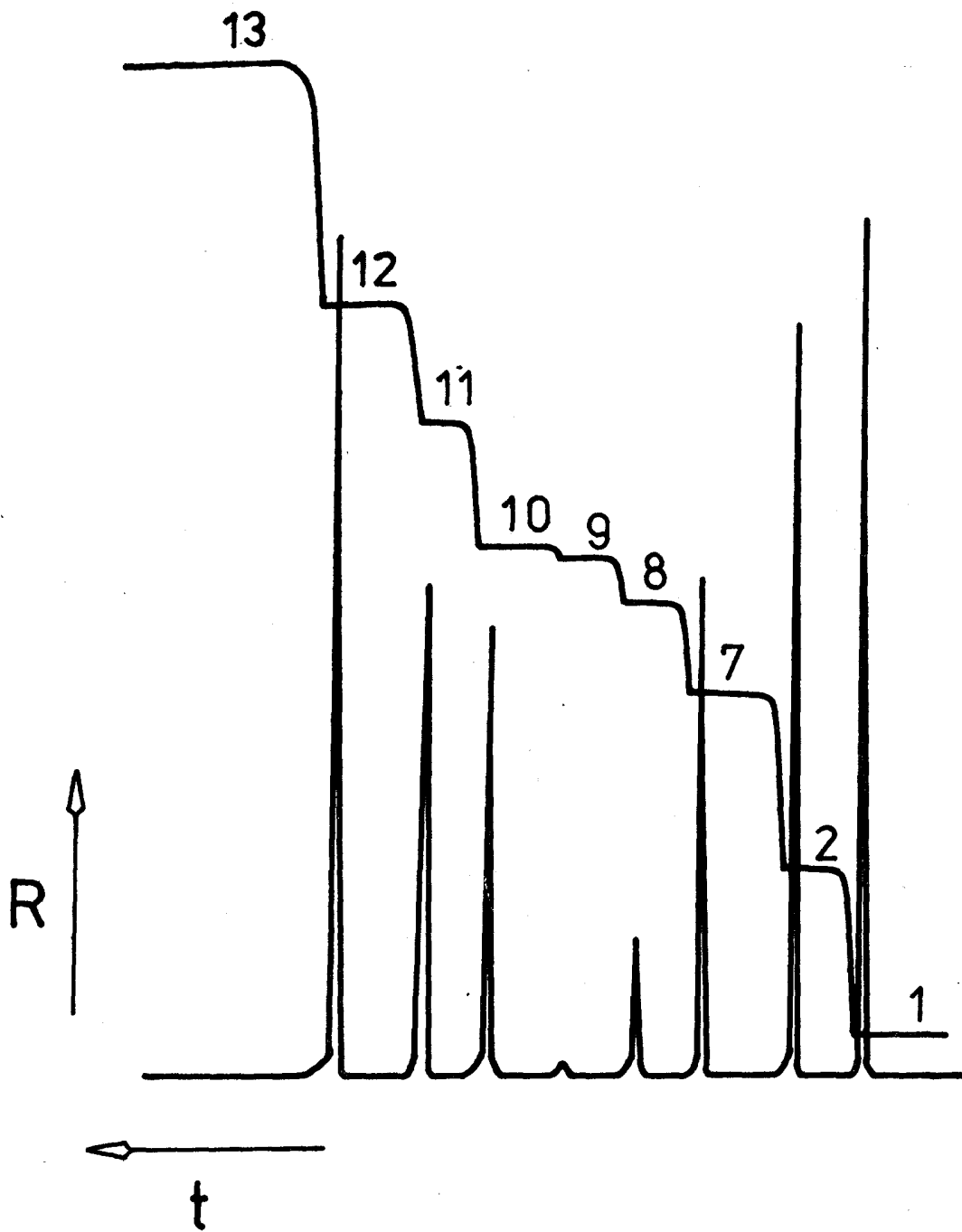
2 výkresy

238910



Obr. 1

238910



0br. 2