

## POUŽITÍ METODY PRÁŠKŮ V KVANTITATIVNÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPII

Kvantitativní analýza tekutých látek nebo látek rozpustných v nevodných rozpouštědlech provádí se v infračervené spektroskopii podobným způsobem jako v ostatních případech analýsy za použití absorpční spektroskopie nebo kolorimetrie. Intensita světla dané vlnové délky prošlého kyvetou se zkoumaným roztokem se srovnává s intenzitou světla prošlého kyvetou s čistým rozpouštědlem. Pro vyjádření vztahu mezi těmito intenzitami a koncentrací zkoumané látky používá se různých vztahů, nejčastěji závislosti extinkce na koncentraci. Tuto závislost vystihuje v jednoduchých případech Lambert Beerův zákon. V oblastech, kde tento zákon neplatí přesně, bývá nutno sestrojiti ještě pro jednotlivé analysované složky korekční křivky (1).

Ke studiu infračervených spekter látek nerozpustných v rozpouštědlech vhodných pro infračervenou spektroskopii lze užití metody prášků, resp. filmů. Metoda prášků dosáhla největšího použití dosud hlavně v kvalitativní analýze (2). Postupuje se tak, že velmi jemně rozmělněný vzorek analysované látky se pečlivě rozetře s parafinovým olejem nebo vaselínou a vzniklá pasta se nanese mezi destičky NaCl, jichž se používá na místě kyvety. Příkladověk parafinu zmenšuje ztráty světla rozptylem na jednotlivých částicích prášku.

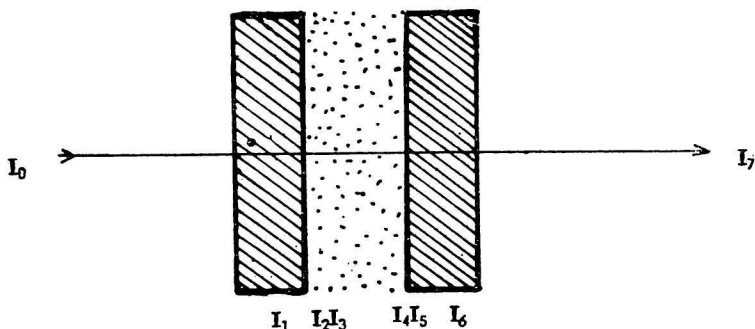
Poněvadž tloušťka vzorku není přesně definována a nelze ji s dostatečnou přesností reprodukovati, je kvantitativní aplikace této metody ztížena. Stanovení tloušťky vzorku se však lze vyhnouti přidáním známého množství standardní látky ke zkoumané směsi. Absorpce standardu jest potom relativním měřítkem množství analysované látky, které se účastní na absorpci světla. Pro stanovení koncentrace zkoumané látky sestrojuje R. B. Barnes kalibrační křivky, kde nanáší poměr extinkce charakteristického pásu zkoumané látky ku extinkce charakteristického pásu standardu proti koncentraci zkoumané látky (3). V podstatě stejné metody, upravené pro analýsu více látek, při které neplatí Lambert Beerův zákon, používá G. Pirlet (4). Pro přesné určení extinkce je žádoucí, aby hodnoty absorpce se pohybovaly v rozmezí 30—70%. Příkladověk standardu se u obou metod zmenšuje koncentrace analysované látky. Bývá proto nutno použití silnějšího vzorku, čímž však vzrostou ztráty světla rozptylem.

Příkladověk standardu a tím i přípravě silnějších vzorků lze se však v některých případech vyhnouti, jak bude níže ukázáno na rozboru isomerů kyseliny mukonové.

### *Teoretická část.*

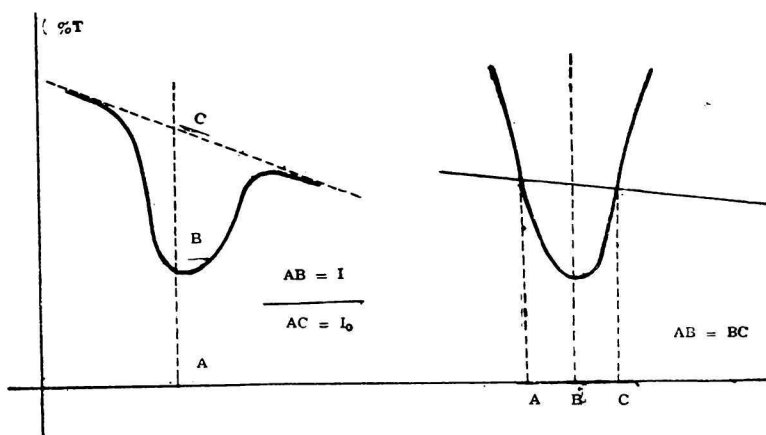
**Metoda základní linie:** Při průchodu světla vzorkem umístěným mezi dvěma destičkami NaCl (obr. 1) nastává zeslabení

intensity světla. Je způsobeno jednak odrazem světla na jednotlivých rozhraních, absorpcí v destičkách NaCl, rozptylem na částicích analysované látky, dále absorpcí světla v parafinu a konečně specifickou absorpcí analysované látky. Velikost zeslabení intensity světla, mimo zeslabení způsobené specifickou absorpcí, lze odhadnouti z absorpce



Obr. 1.

při vlnové délce, kde všechny analysované látky mají pouze absorpce kontinuální. Aby se při výpočtu koncentrací eliminoval vliv uvedených „ztrát“, používá se ke stanovení extinkce často tzv. metody „základní linie“ (base line). Při této metodě se spojí místa kontinuální absorpce, přerušené absorpčním pásem zkoumané látky a vzdálenost spojnice od nulové linie v místě maxima absorpce specifického absorpčního pásu se pokládá za míru intensity světla  $I_0$ , od které jsou již odečteny výše uvedené ztráty (obr. 2). Místo sestrojování této spojnice lze také nalézt aritmetický průměr dvou intenzit světla odečtených ve stejné vzdálenosti po obou stranách maxima absorpce (obr. 2). Tato metoda není



Obr. 2.

však zcela správná a osvědčuje se jen v případech, kdy lze sestrojít pro celý zkoumaný obor kalibrační křivku.

**Metoda rozdílů extinkcí:** Ztráty světla odrazem při průchodu rozhraními jsou úměrné intenzitě světla dopadajícího na toto rozhraní a závisí na vlnové délce a na úpravě povrchu destiček NaCl. Intenzita světla  $I_1$  (obr. 1) je tedy  $I_1 = I_0 (1 - a)$ . Podobné výrazy platí i pro  $I_3$ ,  $I_5$  a  $I_7$ . Ztráty světla v destičkách NaCl způsobené absorpcí lze vystihnouti výrazy  $\log \frac{I_1}{I_2} = k \cdot d_1$ ,  $\log \frac{I_5}{I_6} = k \cdot d_3$ , kde  $k$  je extinkční koeficient závisející na vlnové délce a na jakosti NaCl a  $d$  značí příslušné tloušťky destiček.

Absorpce ve vlastním vzorku tloušťky  $d_2$  je způsobena specifickou absorpcí jednotlivých složek vzorku, absorpcí parafinu a rozpvtylem světla na jednotlivých částech vzorku. Za předpokladu platnosti Lambert Beerova zákona lze ji vyjádřiti výrazem

$$\log \frac{I_2}{I_4} = \sum_{i=1}^{i=n} k_i(\lambda) \cdot c_i \cdot d_2 + k_p(\lambda) \cdot c_p \cdot d_2 + k_r(\lambda, c_i, c_p) \cdot d_2,$$

kde  $k_i(\lambda)$  = extinkční koeficient složek vzorku,  $c_i$  = koncentrace složek,  $k_p(\lambda)$  = extinkční koeficient parafinu,  $c_p$  = koncentrace parafinu,  $k_r$  je konstanta závislá na přípravě vzorku a poměru koncentrací  $c_i$  ku  $c_p$  a na vlnové délce  $\lambda$ .

Pro extinkci  $E(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I_7(\lambda)}$  u jednoho vzorku s daným poměrem koncentrace parafinu  $c_p$  ku koncentraci látky  $\sum_{i=1}^{i=n} c_i$  a na daných destičkách obdrží se řešením hořejších vztahů

$$E(\lambda) = \sum_{i=1}^{i=n} k_i(\lambda) \cdot c_i \cdot d_2 + K_1(\lambda) + K_2(d_2, \lambda) \quad (1)$$

kde ve výrazu  $K_1(\lambda)$  jsou zahrnuty členy, které závisí pouze na vlnové délce, a ve výrazu  $K_2(d_2, \lambda)$  členy, které mimo to závisí také na tloušťce vzorku  $d_2$ . Jak  $K_1$  tak i  $K_2$  závisí rovněž na přípravě vzorku a nejsou reprodukovatelné. Všechny potřebné údaje k výpočtu koncentrací  $c_i$  je proto nutno získati z měření na jednom vzorku o síle  $d_2$ . V tom případě může se výraz (1) zjednodušiti na

$$E(\lambda) = k_i(\lambda) \cdot c_i \cdot d_2 + K(\lambda). \quad (2)$$

O členu  $K(\lambda)$  činí se další předpoklad, že pro dvě příliš se nelišící vlnové délky je stejný. Odečtením příslušných extinkcí pro dvě vlnové délky se tedy eliminuje (5)

$$Q(\lambda_1, \lambda_2) = E(\lambda_1) - E(\lambda_2) = \sum_{i=1}^{i=n} [k_i(\lambda_1) - k_i(\lambda_2)] \cdot c_i \cdot d_2, \quad (3)$$

$\lambda_2$  lze zvoliti v místě maximální transmise, kde žádná ze složek  $c_i$  nemá specifickou absorpci a to co nejbližše vlnové délce  $\lambda_1$ . V tom případě  $\sum_{i=1}^{i=n} k_i(\lambda_2) = 0$ .

Obsahuje-li analysovaná směs kromě hledaných složek  $c_i$  ještě známé množství standardu  $c_{st}$ , který má specifický absorpční pás při vlnové délce, kde žádná ze složek  $c_i$  neabsorbuje, lze stejným způsobem stanoviti hodnotu rozdílu extinkcí  $Q(\lambda_3, \lambda_4)$  pro  $\lambda_3$  specifické pro standard a pro blízké  $\lambda_4$ , kde žádná ze složek ani standard nemají specifickou absorpci

$$Q(\lambda_3, \lambda_4) = E(\lambda_3) - E(\lambda_4) = [k_{st}(\lambda_3) - k_{st}(\lambda_4)] \cdot c_{st} \cdot d_2; \quad (4)$$

$k_{st}$  značí extinkční koeficient standardu.

Podíl rozdílu extinkcí

$$\frac{Q(\lambda_1, \lambda_2)}{Q(\lambda_3, \lambda_4)} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} [k_i(\lambda_1) - k_i(\lambda_2)] \cdot c_i}{[k_{st}(\lambda_3) - k_{st}(\lambda_4)] \cdot c_{st}} \quad (5)$$

není již závislý na tloušťce vzorku  $d_2$ . Při konstantní koncentraci stan-

dardu  $c_{st}$  jsou výrazy  $\frac{k_i(\lambda_n) - k_i(\lambda_m)}{[k_{st}(\lambda_3) - k_{st}(\lambda_4)] \cdot c_{st}}$  konstantní a tedy

$$\frac{Q(\lambda_n, \lambda_m)}{Q(\lambda_3, \lambda_4)} = \sum_{i=1}^{i=n} K_i(\lambda_n, \lambda_m) \cdot c_i \quad (6)$$

Neobsahuje-li zkoumaná látka skupinu CN, lze jako standardu skoro vždy použiti ferrikyvanidu draselného. Tento ve většině případů splňuje i druhou podmínku, kladenou na standard, že totiž neabsorbuje při vlnových délkách specifických absorpcí ostatních složek vzorku.

Koncentrace standardu  $c_s$  se volí tak, aby absorpce všech měřených pásů se pohybovaly mezi 30 až 70%.

Při stanovení koncentrací  $c_i$  pro  $n$  složek je třeba stanovit z kalibračních křivek čistých látek  $n$  extinkčních koeficientů  $K_i(\lambda_n, \lambda_m)$  pro každou jednotlivou složku analysované směsi. Dosazením těchto koeficientů do rovnice (6) pro  $n$  párů vlnových délek charakteristických absorpčních pásů jednotlivých složek, obdrží se soustava rovnic, z níž je možno jednotlivé koncentrace vypočísti buď metodou determinantů nebo metodou postupných aproximací.

V některých případech není třeba stanovit tloušťku vzorku pomocí přidaného standardu. Pro  $n$  složek je třeba provést měření při  $n + 1$  vlnových délkách, neboť vedle neznámých koncentrací  $c_i$  přistupují ještě další neznámé, člen  $K(\lambda)$  — rovnice (2) — a tloušťka  $d$ . Určením vhodných rozdílů extinkcí získá se  $n$  rovnic (3), z nichž při známém  $\Sigma c_i$  mohou býti jednotlivé koncentrace vypočteny. Není-li znám součet koncentrací jednotlivých složek, lze vypočísti jen jejich poměrné zastoupení.

Pro dvě složky o koncentracích  $c_1$  a  $c_2$  zvolí se tři vlnové délky tak, aby při jedné z nich absorbovala více složka 1, při druhé složka 2. Třetí vlnová délka se volí v místě blízko vlnových délek  $\lambda_1$  a  $\lambda_2$ . Při volbě vlnové délky  $\lambda_3$  je třeba dbáti, aby hodnota rozdílu extinkcí  $Q(\lambda_1, \lambda_3) \neq Q(\lambda_2, \lambda_3)$  u čistých složek se neblížila nule. Za předpokladu, že žádná z dalších přítomných látek nemá při uvedených vlnových délkách  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  specifickou absorpci, platí

$$Q(\lambda_1, \lambda_3) = E(\lambda_1) - E(\lambda_3) = [k_1(\lambda_1) - k_1(\lambda_3)] \cdot c_1 \cdot d + [k_2(\lambda_1) - k_2(\lambda_3)] \cdot c_2 \cdot d, \quad (7)$$

$$Q(\lambda_2, \lambda_3) = E(\lambda_2) - E(\lambda_3) = [k_1(\lambda_2) - k_1(\lambda_3)] \cdot c_1 \cdot d + [k_2(\lambda_2) - k_2(\lambda_3)] \cdot c_2 \cdot d. \quad (8)$$

Nechť  $k_1(\lambda_1) - k_1(\lambda_3) = k_1(\lambda_1, \lambda_3)$  a pod, pak

$$\frac{Q(\lambda_1, \lambda_3)}{Q(\lambda_2, \lambda_3)} = \frac{k_1(\lambda_2, \lambda_3) \cdot c_1 + k_2(\lambda_1, \lambda_3) \cdot c_2}{k_1(\lambda_1, \lambda_3) \cdot c_1 + k_2(\lambda_2, \lambda_3) \cdot c_2}. \quad (9)$$

Ze spektra samotné složky 1, t. j. pro  $c_2 = 0$ , lze stanovit poměr  $\frac{k_1(\lambda_1, \lambda_3)}{k_1(\lambda_2, \lambda_3)} = p$ , a stejným způsobem lze stanovit poměr extinkčních

koeficientů  $\frac{k_2(\lambda_1, \lambda_3)}{k_2(\lambda_2, \lambda_3)} = q$  (pro  $c_1 = 0$ ). Úpravou rovnice (9) a dosazením konstant  $p, q$  plyne

$$\frac{Q(\lambda_1, \lambda_3)}{Q(\lambda_2, \lambda_3)} = \frac{p \cdot c_1 + r \cdot q \cdot c_2}{c_1 + r \cdot c_2} \quad (10)$$

Poměr extinkčních koeficientů  $r$  vyskytující se v této rovnici stanoví se jednou pro vždy z několika měření na známé směsi obou složek podle výrazu

$$r = \frac{\frac{Q(\lambda_1, \lambda_3)}{Q(\lambda_2, \lambda_3)} - p}{q - \frac{Q(\lambda_1, \lambda_3)}{Q(\lambda_2, \lambda_3)}} \cdot \frac{c_1}{c_2} \quad (11).$$

Ze známé celkové koncentrace obou složek a stanovených konstant  $p, q, r$  lze snadno vypočíst obě neznámé koncentrace. V případě, že součet koncentrací není znám, stanoví se touto metodou pouze poměrné zastoupení obou komponent ve vzorku. V případě, že při třetí vlnové délce  $\lambda_3$  neabsorbují žádná složka, jsou členy  $k(\lambda_3)$  rovny nule. Postup výpočtu zůstává stejný.

Při analýze směsí tří látek je možno postupovat stejným způsobem. Potom místo jednoho poměru extinkčních koeficientů pro každou čistou látku (označeného výše  $p$  resp.  $q$ ) je třeba stanovit tyto poměry dva. Na příklad  $\frac{k_1(\lambda_1, \lambda_4)}{k_1(\lambda_3, \lambda_4)}$  a  $\frac{k_2(\lambda_2, \lambda_4)}{k_2(\lambda_3, \lambda_4)}$ .

Počet těchto koeficientů pro tři látky vzroste celkem na šest. Stejně též místo jednoho poměru extinkčních koeficientů pro směs látek v místě charakteristického absorpčního pásu jedné z nich (označeného výše  $r$ ), určíme dva poměry extinkčních koeficientů a to na příklad v místě maximální absorpce látky 2 pro směs látky 1 a 2 a v místě maximální absorpce látky 3 pro směs látky 1 a 3. Dosazením koeficientů do rovnice (9) upravené pro tři látky obdržíme dvě rovnice pro

$$\frac{Q(\lambda_2, \lambda_4)}{Q(\lambda_3, \lambda_4)} \text{ a } \frac{Q(\lambda_1, \lambda_4)}{Q(\lambda_3, \lambda_4)}.$$

z nichž, je-li známa celková koncentrace, může se vypočísti složení vzorku.

U této druhé metody je použito k výpočtu koncentrací vždy rozdílu extinkcí  $Q(\lambda_1, \lambda_2) = E(\lambda_1) - E(\lambda_2)$ . Nutnosti určování extinkčních koeficientů při každém měření lze se vyhnouti. Stačí, změřili-li se jednou poměr  $\frac{I_0(\lambda_1)}{I_0(\lambda_2)}$  a určí hodnota jeho logaritmu  $\log \frac{I_0(\lambda_1)}{I_0(\lambda_2)} = A(\lambda_1, \lambda_2)$ , neboť

$$Q(\lambda_1, \lambda_2) = \log \frac{I_0(\lambda_1)}{I(\lambda_1)} - \log \frac{I_0(\lambda_2)}{I(\lambda_2)} = \log \frac{I(\lambda_2)}{I(\lambda_1)} + A(\lambda_1, \lambda_2).$$

Při jednotlivých měřeních u vzorku není třeba dělati emisní křivky a stačí z registrační křivky určit poměr  $\frac{I(\lambda_2)}{I(\lambda_1)}$ . Člen  $A(\lambda_1, \lambda_2)$  je nezávislý na nepatrných změnách emise. Měření jsou přesnější, neboť stačí, nemění-li se emise během registrace absorpční křivky.

### Experimentální podmínky.

Podmínkou dobrých výsledků je, aby ztráty světelné intenzity byly co nejmenší. Proto musí býti u materiálu, z něhož jsou zhotoveny destičky, co největší optická propustnost infračervených paprsků. Povrch destiček musí býti dokonale vyleštěn. Velikost zrněk prášku nemá přesahovati 30  $\mu$ , což lze docílití důkladným rozetřením v achátové misce a prosetím jemným sítem. Další samozřejmou podmínkou dobrých výsledků je dokonalá homogennost celého vzorku. Místo parafinu doporučuje G. Pirlot (5) použití medicínální vaseliny, poněvadž se tím zabrání u silnějších vzorků nežádoucí sedimentaci. Koncentrace parafinu nebo vaseliny nemá být zbytečně velká; lze pomocí ní upravovati koncentraci látky v tom případě, kdy není prakticky možno již zmenšovati vzdálenost mezi destičkami NaCl. Plochy destiček musí býti planoparalelní. Je tedy nutno dbáti na to, aby při leštění se nestaly vypouklé, neboť potom hustota vzorku uprostřed destiček je příliš malá a jejich přitíštěním na sebe může dojít k dehomogenisaci vzorku. Při přitlačování destiček k sobě je třeba vyhnouti se zbytečnému krouživému pohybu, neboť zrnky prášku se porušuje jejich povrch. Po určitém počtu měření je nutno destičky přeleštit. Leštění lze prováděti nejlépe na textilu položeném na rovné skleněné desce jemným práškem oxydu železa a bezvodným alkoholem. Konečné leštění se provádí na jemné semišové kůži. Destičky nutno bráti do ruky vždy jen v gumových rukavicích nebo gumových prstech. Při stanovování nulové polohy registrátoru se neuzívá skleněných ani LiF-filtrů, neboť všeobecnou absorpcí je pohlceno u prášků i krátkovlnné záření. V dobře připravených vzorcích nejsou ztráty světelné intenzity větší než 30%.

Přesnost měření u metody prášků je menší než u metody, kdy se používá roztoků. Je to způsobeno částečně předpokladem, že ztráty světelné nezávisí na vlnové délce, t. j., že odečtením dvou rovnic (2) od sebe se eliminuje člen  $K(\lambda)$ , (zvláště v případech, jsou-li příslušné vlnové délky od sebe příliš vzdáleny). Přesnost měření však závisí hlavně na dokonalé přípravě vzorků a bývá větší než  $\pm 8\%$  relativních, pokud všechny absorpce se pohybují mezi 30 až 70%.

### Výsledky pokusů.

Veškerá měření byla prováděna na infračerveném spektrografu Perkin-Elmer s optikou z NaCl za podmínek udaných v tabulce č. 1.

Isomery kyseliny mukonové byly největší čistoty, několikrát překrysta-  
 lované a jejich body tání byly kontrolovány podle údajů v literatuře (6).  
 Použitý ferrikyanid byl preparát p. a. Merck. Všechny použité látky  
 byly vysušeny při teplotě 60° C a před použitím pečlivě rozetřeny  
 v achátové misce.

T a b u l k a I.

Oblast: cm <sup>-1</sup>	š t ě r b i n a mm	rychlost otáčení	clona
820 — 949	0,390	1	kov
1922—2137	0,080	4	kov

Kombinace obou metod popsaných výše bylo použito při analýze  
 směsi cis-cis a trans-trans isomerů kyseliny mukonové. Extinkce cha-  
 rakteristického pásu cis-cis isomeru kyseliny mukonové byla odčítána  
 při vlnové délce  $\lambda_1 = 11,9 \mu$ , extinkce charakteristického pásu trans-  
 trans isomerů při vlnové délce  $\lambda_2 = 11,3 \mu$ , třetí vlnová délka byla zvolena  
 $\lambda_3 = 10,8 \mu$ . Místo hledání rozdílu dvou blízkých extinkcí stan-  
 dardu  $Q_{st}$  byla odečtena pouze extinkce standardu stanovená metodou  
 základní linie při vlnové délce  $\lambda = 4,88 \mu$ . V oblasti tohoto pásu mají  
 oba isomery pouze absorpci kontinuální. Pro extinkce jednotlivých  
 absorpčních pásů platí tedy rovnice

$$\begin{aligned} E(\lambda_1) &= k_1(\lambda_1) \cdot c_1 \cdot d + k_2(\lambda_1) \cdot c_2 \cdot d + K \\ E(\lambda_2) &= k_1(\lambda_2) \cdot c_1 \cdot d + k_2(\lambda_2) \cdot c_2 \cdot d + K \\ E(\lambda_3) &= k_1(\lambda_3) \cdot c_1 \cdot d + k_2(\lambda_3) \cdot c_2 \cdot d + K \\ E_{CN} &= k_{CN} \cdot c_{CN} \cdot d \end{aligned}$$

Dosazením do rovnice (6) obdržíme

$$\frac{Q(\lambda_1, \lambda_3)}{E_{CN}} = \alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2$$

$$\frac{Q(\lambda_2, \lambda_3)}{E_{CN}} = \alpha_3 c_1 + \alpha_4 c_2$$

Při sestřování kalibračních křivek pro jednotlivé isomery byla udržo-  
 vána koncentrace ferrikyanidu draselného ve všech případech konstantně  
 40% a koncentrace isomeru byla měněna přídatkem ZnO, který nepo-  
 skytoval v zkoumaném oboru žádnou absorpci. Extinkční koeficienty  $\alpha_1$   
 a  $\alpha_3$  byly stanoveny z kalibračních křivek čisté kyseliny cis-cis mukono-  
 vé (ze závislosti  $\frac{Q(\lambda_1, \lambda_3)}{E_{CN}}$  na  $c_1$  a  $\frac{Q(\lambda_2, \lambda_3)}{E_{CN}}$  na  $c_1$  pro  $c_2 = 0$ ).



Z kalibračních křivek čisté kyseliny trans-trans mukonové byly stanoveny stejným způsobem koeficienty  $\alpha_2$  a  $\alpha_3$ . Nalezené hodnoty za výše uvedených experimentálních podmínek byly

$$\alpha_1 = + 0,005, \alpha_2 = - 0,002, \alpha_3 = - 0,0012, \alpha_4 = + 0,012.$$

Nalezených hodnot bylo použito k výpočtu neznámých koncentrací obou isomerů. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 2.

T a b u l k a II.

$\frac{Q(\lambda_1, \lambda_3)}{E_{CN}}$	$\frac{Q(\lambda_2, \lambda_3)}{E_{CN}}$	$c_1$ skutečné	$c_2$ skutečné	$c_1$ nalezené	$c_2$ nalezené
-0,028	0,84	25,0	75,0	23,4	72,5
0,029	0,79	33,3	66,6	34,0	68,5
0,146	0,53	50,0	50,0	49,1	48,8
0,31	0,27	75,0,	25,0	74,0	28,6

Analýsa směsi cis-trans a trans-trans isomerů kyseliny mukonové byla provedena druhou metodou bez přidavku standardu. Celková koncentrace kyseliny mukonové byla rovna 100%. Extinkce jednotlivých absorpčních pásů byly odčítány při těchto vlnových délkách: cis-trans 11,2  $\mu$ , trans-trans 11,5  $\mu$ , společná vlnová délka 10,6  $\mu$ . Hodnoty extinkčních koeficientů  $p$  a  $q$  — rovnice (10) — byly stanoveny měřením extinkcí příslušných pásů čistých látek takto:  $p = - 16,85$ ,  $q = 0,541$ . Poměr extinkčních koeficientů  $r$  byl vypočten podle rovnice (11) z několika měření při známém obsahu obou isomerů ve vzorku. Nalezené hodnoty a složení užitých směsí je uvedeno v tabulce č. 3. Výsledky měření provedených se zjištěnými koeficienty jsou shrnuty v tabulce č. 4. Nalezené výsledky ukazují, že uvedené metody jsou pro svou rychlost a snadnost s výhodou použitelné při analýze směsi dvou látek. Použití metody prášků lze však doporučit jen v případě, že analyzované látky nejsou rozpustné v žádném vhodném rozpouštědle, neboť přesnost nepřesahuje 8%.

T a b u l k a III.

cis-trans $c_1$ %	trans-trans $c_2$ %	$r$
30	50	-32,1
70	30	-32,6
40	60	-32,5
střed		-32,4

T a b u l k a I V .

Q ( $\lambda_1, \lambda_2$ )	naváženo %		nalezeno %	
	cis- trans	trans-trans	cis-trans	trans-trans
0,713	25,0	75,0	24,4	75,6
0,906	40,0	60,0	38,1	61,9
1,09	50,0	50,0	49,3	50,7
1,42	60,0	40,0	61,9	38,1
2,29	75,0	25,0	73,7	26,3

S o u h r n .

Bylo podáno teoretické zdůvodnění metody rozdílu extinkcí při analýze směsi látek pomocí infračervené spektroskopie metodou prášku. Bylo podrobně zpracováno stanovení směsi dvou isomerů kyseliny mukonové metodou prášků za použití ferrikyanidu draselného jako standardu. K tomu účelu byl modifikován a zjednodušen způsob rozdílu extinkcí. Pro analýzu směsi dvou resp. tří látek byla navržena metoda prášků nevyžadující přidavku standardu. Její použitelnost byla ukázána na analýze směsi dvou isomerů kyseliny mukonové.

Выводы.

И. Кесслер, Б. Матиска: Применение порошкового метода в количественной инфракрасной спектроскопии.

Дано теоретическое обоснование метода разности экстинкций при анализе смеси с применением инфракрасной спектроскопии порошковым методом. Подробно разработано определение смеси двух изомеров муконовой кислоты порошковым методом с применением железосинеродистого калия в качестве стандарта. С этой целью был модифицирован и упрощён способ разности экстинкций. Для анализа смеси двух или-же трёх веществ предложен морщковой метод, не требующий добавки стандарта. Его применимость показана на анализе смеси двух изомеров муконовой кислоты.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde eine theoretische Begründung der Extinktionsdifferenzmethode bei der Analyse von Stoffgemischen mittels infraroter Spektroskopie nach dem Pulver-Verfahren gegeben. Die Bestimmung des Gemisches von zwei Isomeren der Muconsäure nach dem Pulver-Verfahren mit Kaliumferrizyanid als Standard wurde ausführlich durchgearbeitet. Zu diesem Zwecke wurde die Extinktionsdifferenzmethode modifiziert und vereinfacht. Für die Analyse eines Gemisches von zwei, resp. drei Stoffen wurde ein Pulver-Verfahren ohne Standardzugabe vorgeschlagen, dessen Brauchbarkeit sich bei der Analyse eines Gemisches von zwei Isomeren der Muconsäure erwiesen hat.

### L i t e r a t ů r a .

1. H. M. Randall, *Journ. Aop. Phys.* 17, 150 (1946).
2. J. Lecomte, *Anal. Chim. Acta* 2, 727 (1948).
3. R. B. Barnes, R. G. Gore et. al., *Anal. Chem.* 19, 620 (1947).
4. G. Pirlot, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 59, 327 (1950).
5. G. Pirlot, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 58, 28 (1949).
6. J. A. Elvidge, R. P. Linstead et. al., *Journ. Chem. Soc.* 1950, 2235.