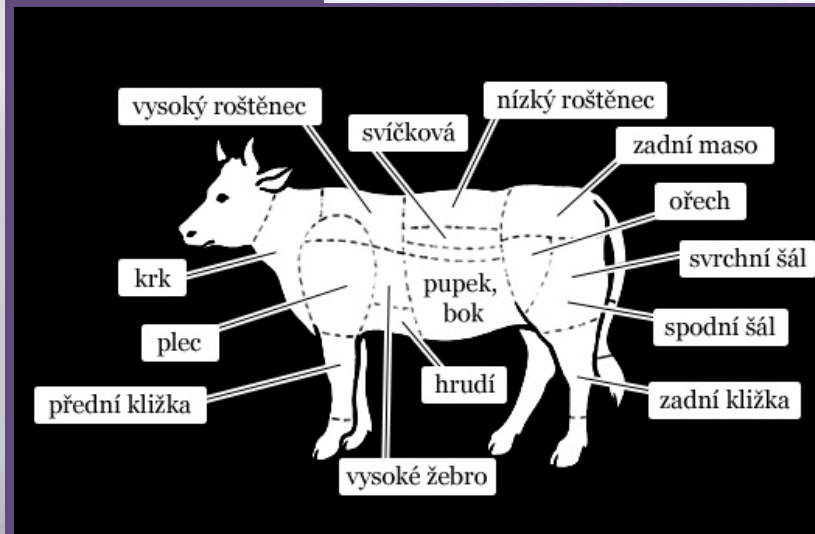
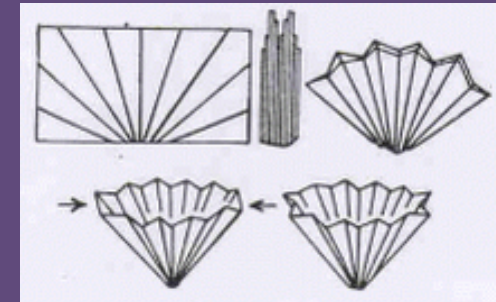
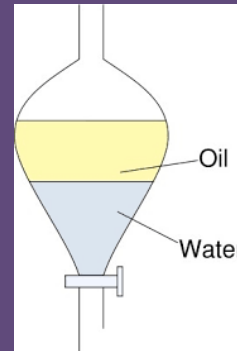


Repetitorium chemie VI.

(úvod do dělicích /separačních/ metod)

s *mnoha barevnými* obrazy
a praktickými příklady z každodenní praxe
(2024)



Dělení ≠ porcování

(pamatujete na kvartování?)



Když něco porcovali a někdo upadl, rozporcovali ho také.
Univerzitní etnografické muzeum v Oslu

Inuitské pověsti očima Árona z Hůrky (1822-1869), Argo 2016

Konečný cíl snažení: izolace chemicky čistého individua

Srážení

Krystalizace

Filtrace

Centrifugace

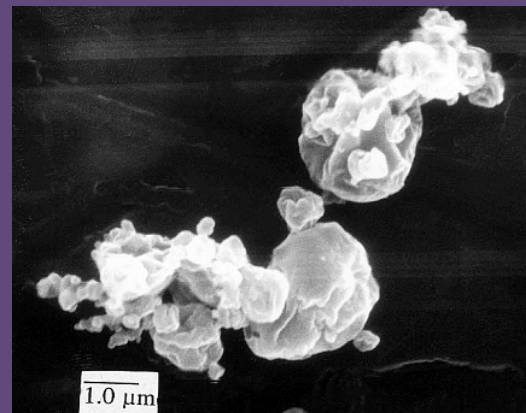
Adsorpce/desorpce

Destilace/sublimace

Extrakce (vytřepávání)

Chromatografie

Elektroforéza



*sírán měďnatý (nahore vlevo)
oxalát vápenatý (dole vlevo)*

*ovalbumin (nahore vpravo)
chlorid sodný (dole vpravo)*

Srážení, krystalizace (v anorganické chemii)

Princip: oddělení izolované látky ve formě pevné fáze z kapalné.

- Sráží se ze zředěných roztoků
- Sráží se z horkých roztoků
- Sráží se z roztoků s pH na hranici kvantitativního srážení
- Sráží se pomalým přidavkem srážedla za intensivního míchání
- Sraženina se před vážením řádně vysuší, popř. žihá



síran měďnatý



led



dvojchroman sodný

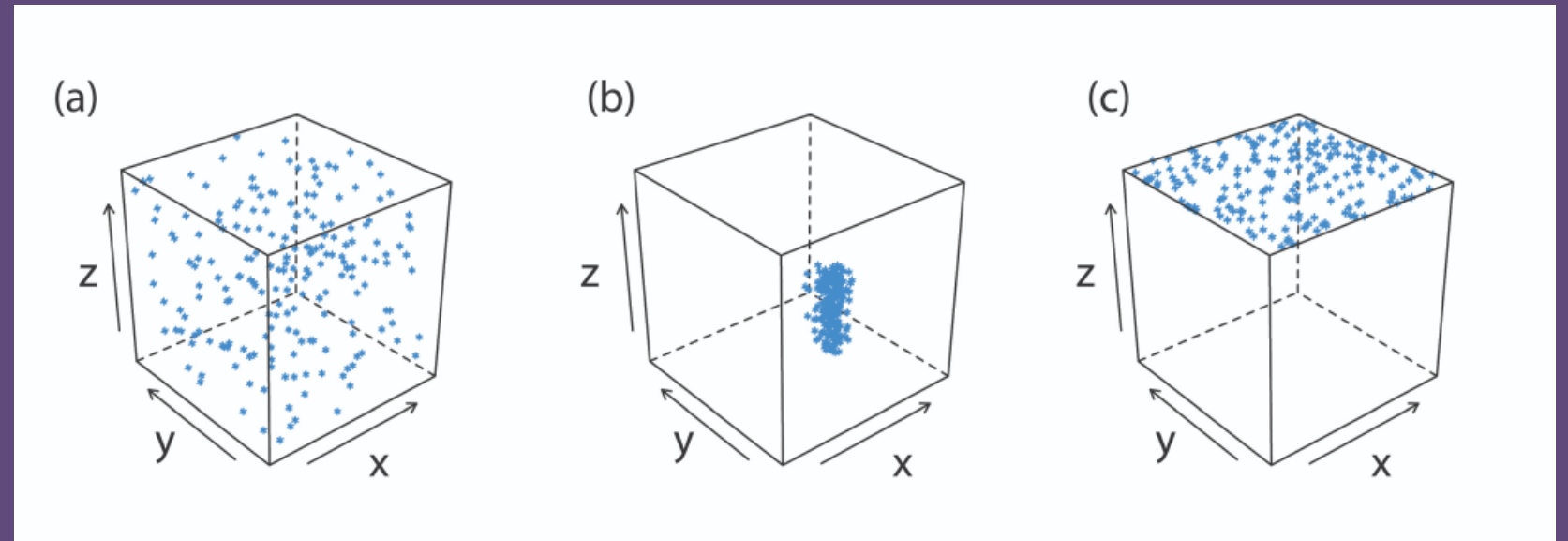
Srážení, krystalizace (v anorganické chemii)

Vlastnosti sraženin

- Sraženiny dělíme na krystalické a amorfní (případně koloidní sraženiny)
- Amorfní sraženiny jsou složeny z drobnějších částic a mají větší povrch
- Pro gravimetrická stanovení jsou vhodnější sraženiny krystalické
- Čistota sraženin je omezena spolusrážením a indukovaným srážením
- Příčinou spolusrážení bývá adsorpce, okluze, inkluze a tvorba směsných krystalů

- **Adsorpce** = zachycení částic v silovém poli na povrchu tuhé fáze
- **Okluze** = uzavírání cizích iontů uvnitř sraženiny
- **Inkluze** = prostorově specifická interakce, vstup iontů do kanálků a dutin sraženiny

Srážení, krystalizace (v anorganické chemii)



A) – **inkluze** (hmotnost vysrážené látky je vyšší, než by měla být stechiometricky, pomůže rekrystalizace / přesrážení)

B) – **okluze** (lze ji zmírnit ponecháním vysráženého precipitátů po nějakou dobu s roztokem supernatantu; někdy se označuje jako „zrání“ sraženiny)

C) – **adsorpce** (lze ji zmírnit promýváním sraženiny)



Figure 8.2.58.2.5 shows the result of preparing PbCrO_4 from $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ by the direct addition of KCrO_4 (Beaker A) and by homogenous precipitation (Beaker B).

In Beaker B, heating a solution of 0.1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.1 M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, and 0.1 M KBrO_3 slowly oxidizes Cr^{3+} to CrO_4^{2-} , precipitating PbCrO_4 .

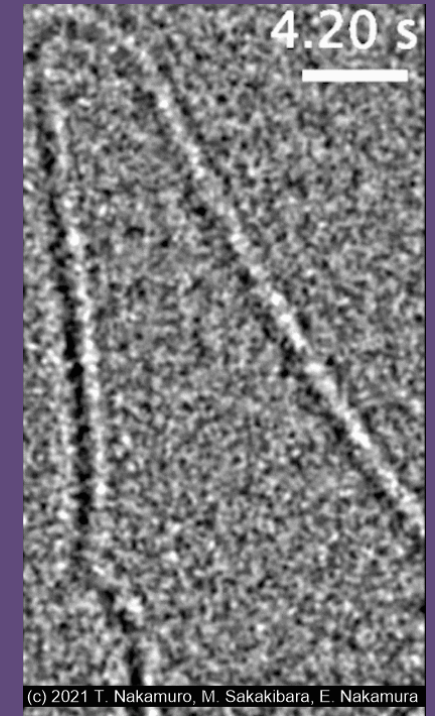
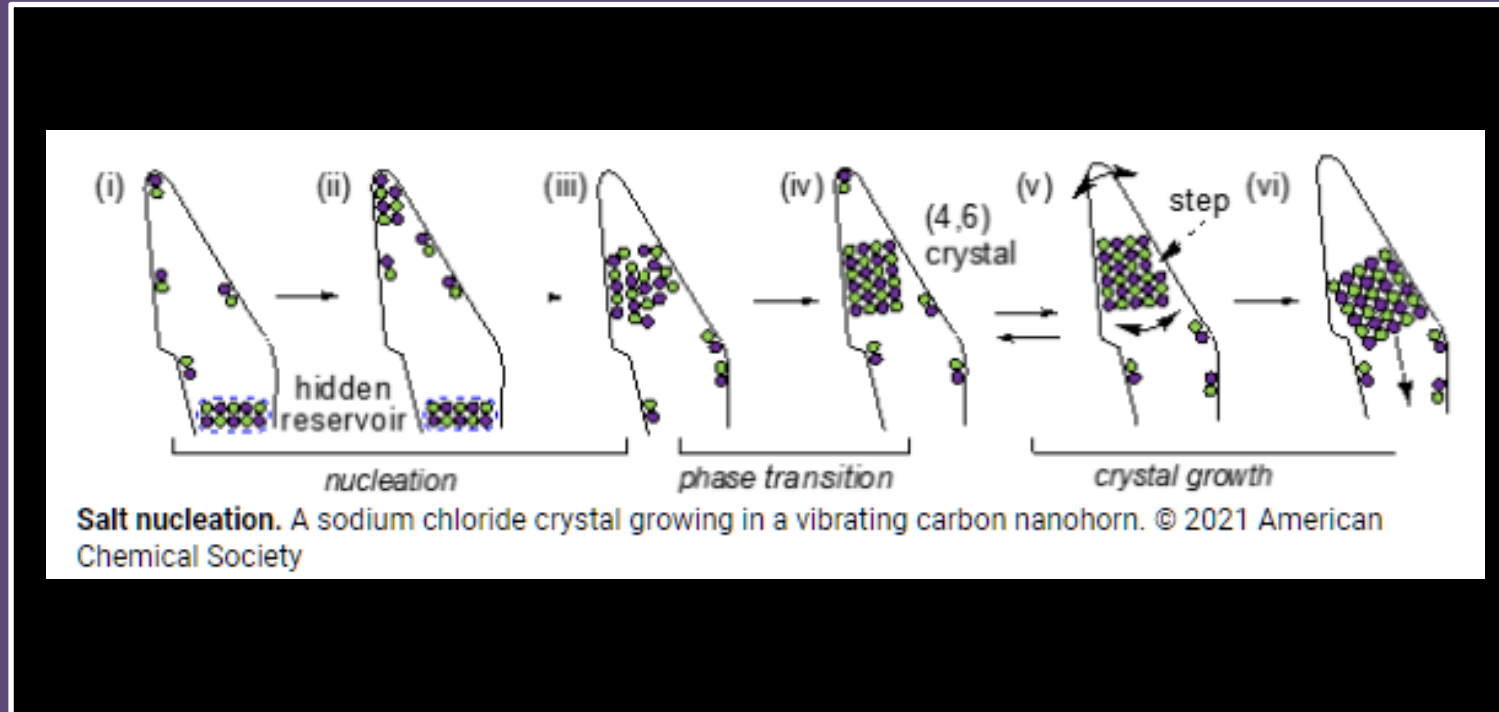
Both beakers contain the same amount of PbCrO_4 . Because the direct addition of KCrO_4 leads to rapid precipitation and the formation of smaller particles, the precipitate remains less settled than the precipitate prepared homogeneously. Note, as well, the difference in the color of the two precipitates.

[https://chem.libretexts.org/Under_Construction/Purgatory/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/08%3A_Gravimetric_Methods/8.2%3A_Precipitation_Gravimetry](https://chem.libretexts.org/Under_Construction/Purgatory/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/08%3A_Gravimetric_Methods/8.2%3A_Precipitation_Gravimetry)

Hezké video růstu krystalů k vidění na atomové úrovni:

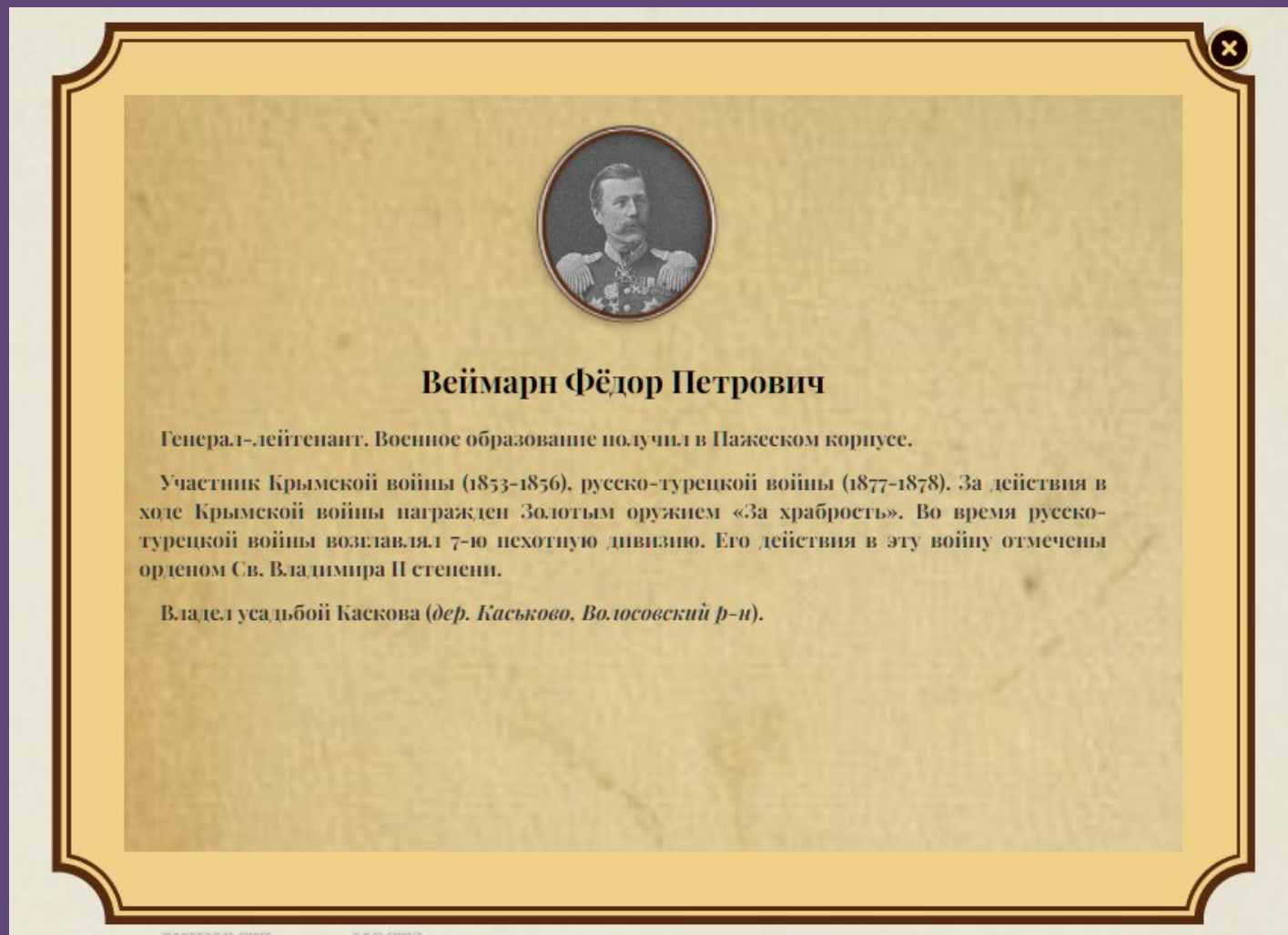
https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/en/press/z0508_00161.html

<https://www.u-tokyo.ac.jp/content/400152887.gif>



Two novel techniques, atomic-resolution real-time video and conical carbon nanotube confinement, allow researchers to view never-before-seen details about crystal formation. The observations confirm theoretical predictions about how salt crystals form and could inform general theories about the way in which crystal formation produces different ordered structures from an otherwise disordered chemical mixture. (January 22, 2021)

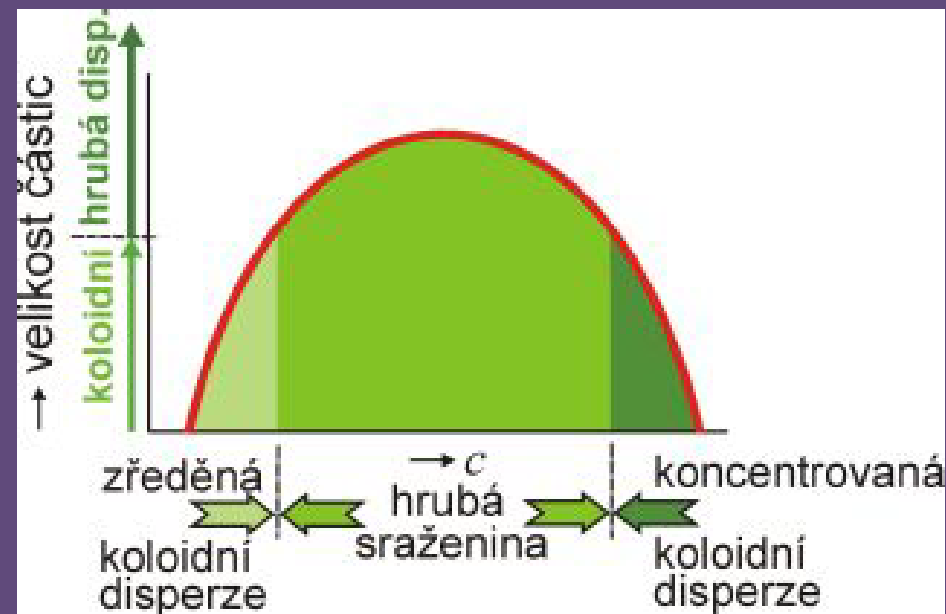
Srážecí reakce: von Weimarnův srážecí „zákon“



Tatínek generál. Synáček kromě toho, že se věnoval **isolaci chitinu** a později i chemii dřeva, zjistil, že roztok ke srážení nemůže být ani moc ředěný, ani moc koncentrovaný.

Srážecí reakce: von Weimarnův srážecí „zákon“

„Nerozpustná látka vznikající podvojným rozkladem se vylučuje ve formě koloidní disperze, byly-li výchozí látky smíšeny ve velmi malých nebo ve velmi značných koncentracích. Ve **středním koncentračním oboru** vzniká **hrubozrnná sraženina**“.



Petr Petrovich (von) Wei(y)marn Russian chemist born in St. Petersburg known for his groundwork in colloid science. In 1906 he stated the von Weymarn law.

Srážecí reakce: von Weimarnův srážecí „zákon“



AN EMINENT RUSSIAN CHEMIST

The sudden change of social state which occurred in Russia towards the end of the Great War scattered many eminent men, among whom can be mentioned Prof. P. P. von Veimarn, the well-known colloidal chemist. He came to this country and gave lectures on colloidal chemistry in the imperial universities of Tokyo, Tohoku, and Kyoto, which made a deep impression on the students of these universities. His lecture notes have been published in this country with the help of Prof. Y. Osaka, of the Kyoto Imperial University, the title of the book being "Kolloides und Kristalloides, Lösen und Niederschlagen, Vorträge aus den dispersoidologischen Untersuchungen des Verfassers für die Jahre 1905-1916."

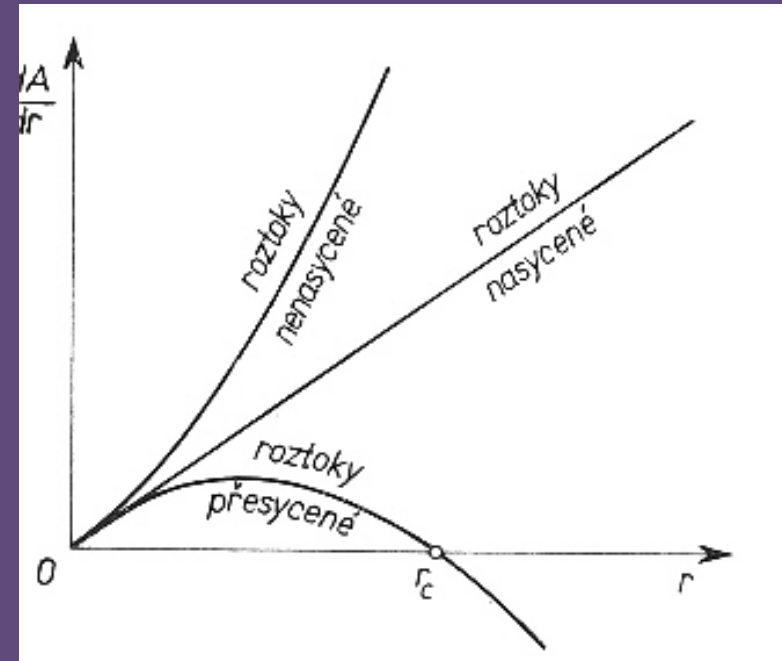
Professor von Veimarn is now continuing investigations in the Osaka Industrial Laboratory. Some publications by him from the laboratory will indicate the direction of the work of this eminent colloidal chemist: I—Dispersoidological investigations: (1) On dyeing wood and similar materials by means of dispersoidal precipitation of substances, and (2) Dispersoidological investigations on cellulose; II—The precipitation of silver sulfate as an illustration of von Veimarn's laws of precipitation of substances.

Petr Petrovich (von) Wei(y)marn Russian chemist born in St. Petersburg known for his groundwork in colloid science. In 1906 he stated the von Weymarn law.

Vznik zárodku (nuklea) je podmíněn náhodným setkáním více částic rozpuštěné látky, ale spojení těchto částic je bržděno snahou systému o vyrovnání koncentrace v celém objemu (**II. věta termodynamiky o vzrůstu entropie**). Vznik stabilního zárodku je podmíněn snížením volné energie, která je funkcí objemu a povrchu zárodku. V roztocích nenasycených nebo nasycených znamená vznik zárodku značné zvýšení volné energie, takže jakékoliv seskupení částic rozpuštěné látky se ihned rozpadá.

V **přesyceném roztoku** má funkce volné energie parabolický průběh a pokud poloměr zárodku překročí určitou kritickou hodnotu, stává se termodynamicky stabilní a jeho další růst je doprovázen snižováním volné energie (viz obrázek).

Čím větší je přesycení nebo podchlazení roztoku, tím menší je kritický rozměr zárodků a je tedy pravděpodobnější jejich spontánní vznik.

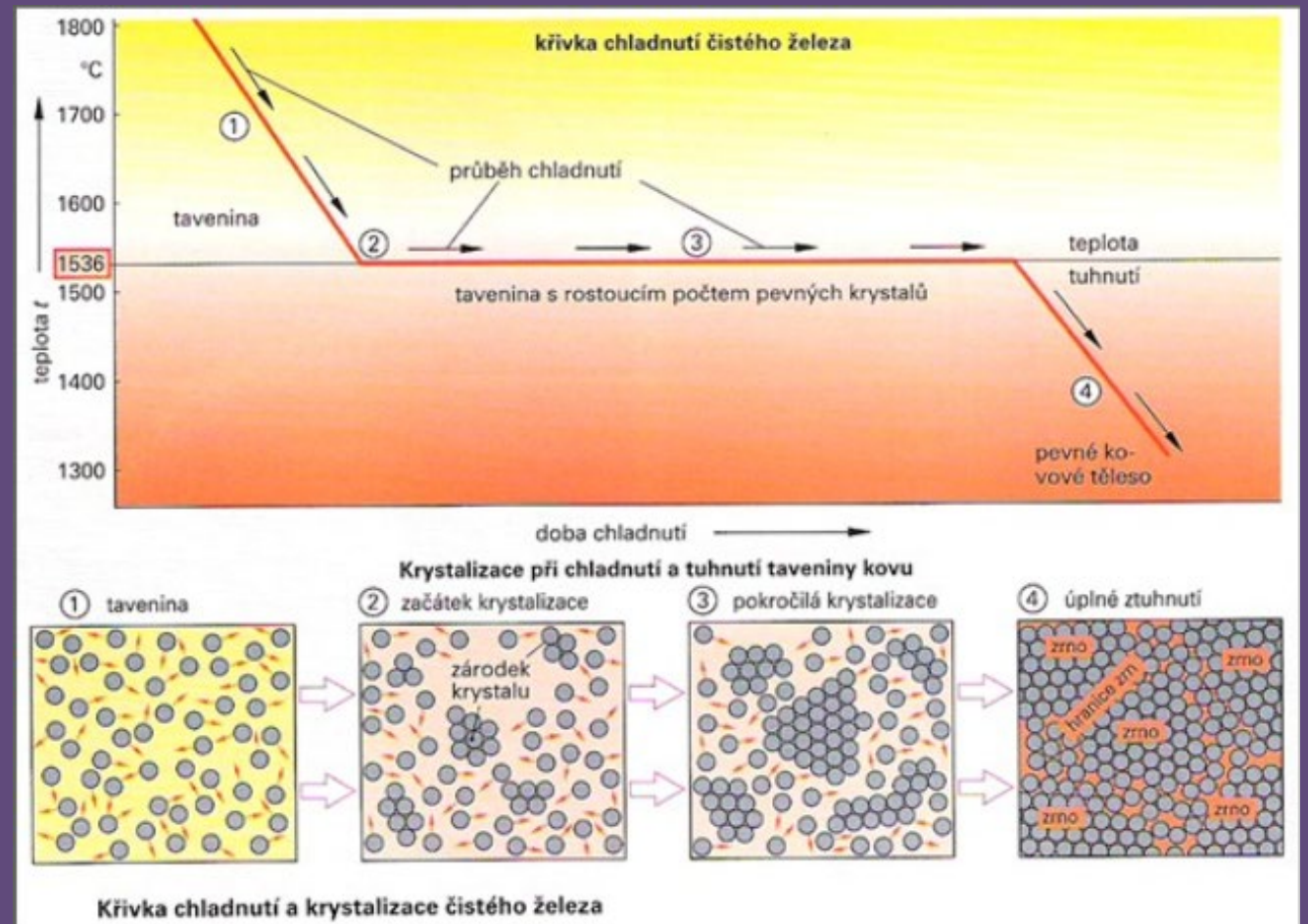
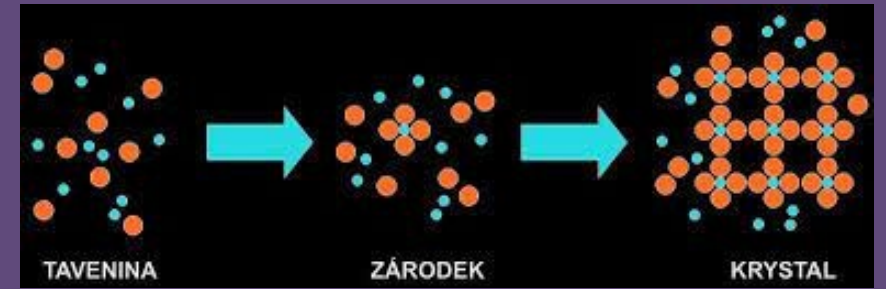


Nejběžnější způsoby vyvolání nukleace (krystalizace)

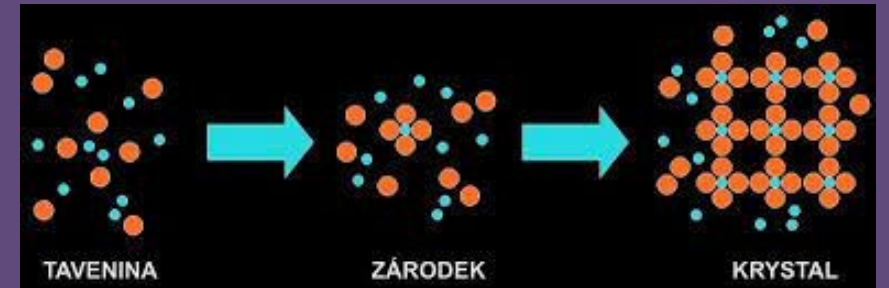
Aby roztok krystaloval, musí být přesycený!

- odpařování rozpouštědla (rozpustnost látky musí být > 10 mg/ml)
- ochlazení roztoku (rozpustnost látky musí být 10 -100 mg/ml)
- přidání antisolventu (vysrážení produktu) (rozpustnost API musí být 1-10 mg/ml)
- změna pH
- přidání látky, která chemickou reakcí vytvoří žádaný produkt (tzv. reakční krystalizace)
- lyofilizace (příprava jak krystalické, tak amorfní látky)
- sublimace
- ochlazování taveniny
- rekrystalizace z jiného rozpouštědla
- zahřívání (při enantropii)
- STŮL nebo DVEŘE (mechanická indukce)

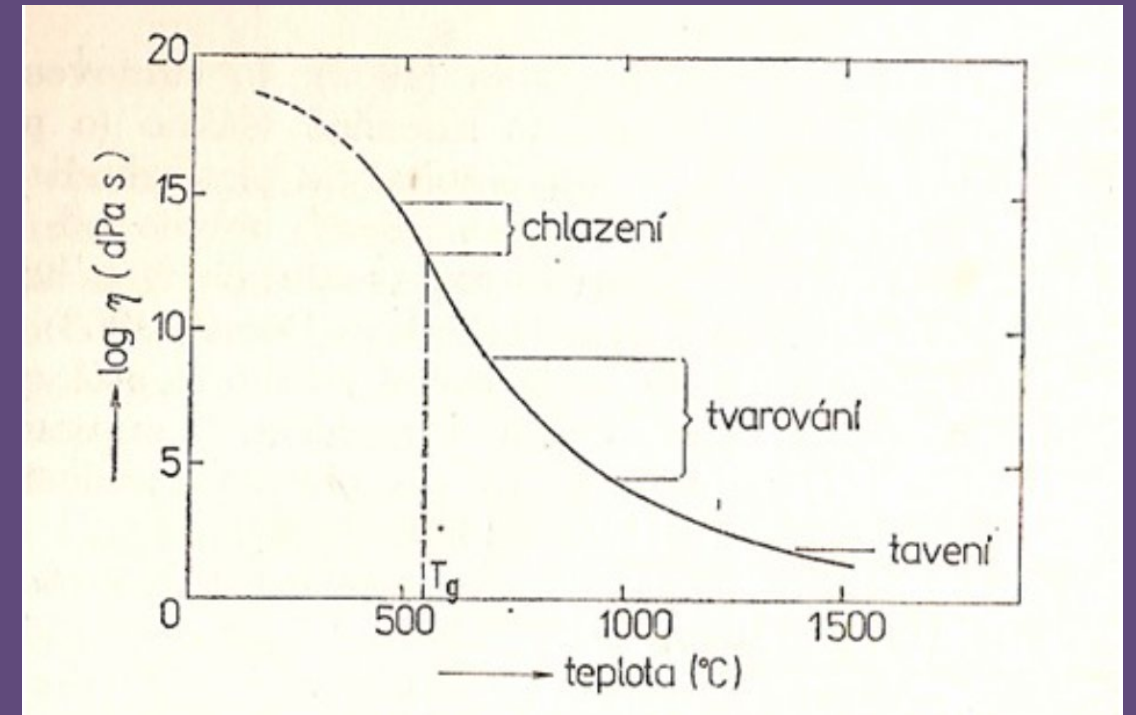
Ještě krátká vsuvka, totiž o tuhnutí tavenin a něco málo o plastech



Ještě krátká vsuvka, totiž o tuhnutí tavenin a něco málo o plastech



Sklo je pevná amorfní látka
Postrádá pravidelné uspořádání atomů na větší vzdálenost
Vzniká obvykle ztuhnutím taveniny bez krystalizace



Ještě krátká vsuvka, totiž o tuhnutí tavenin a něco málo o plastech



Obr. 5. Sopka Pelée na ostrově Martinique.



Výbuch sopky na ostrově Martinique.

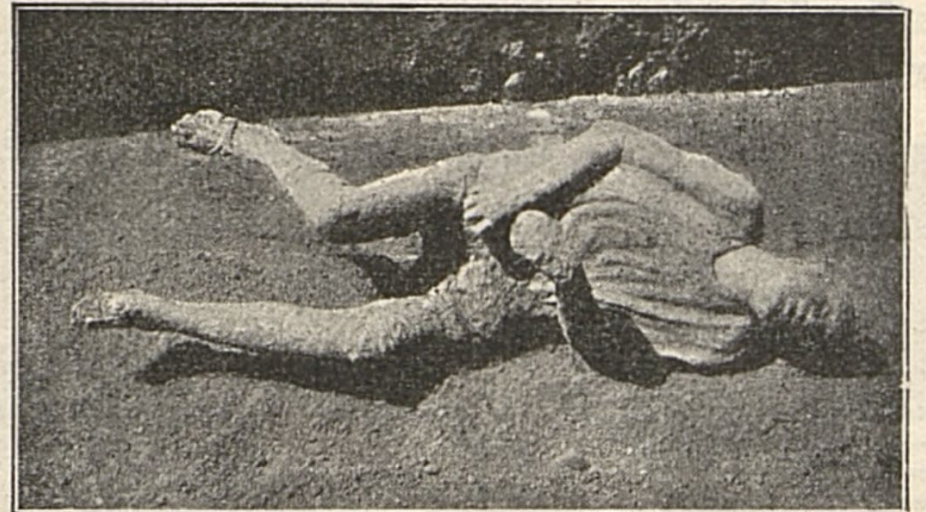
(Telegramy tiskové kanceláře.)

Katastrofa na ostrově Martinique jest jednou z největších sopečných výbuchů, které zaznamenávají dějiny. V roce 79 před Kristem Pánem událo se zasypání Herculana a Pompeji, které se stalo světoznámým.

13.5.1902

Ještě krátká vsuvka, totiž o tuhnutí tavenin a něco málo o plastech

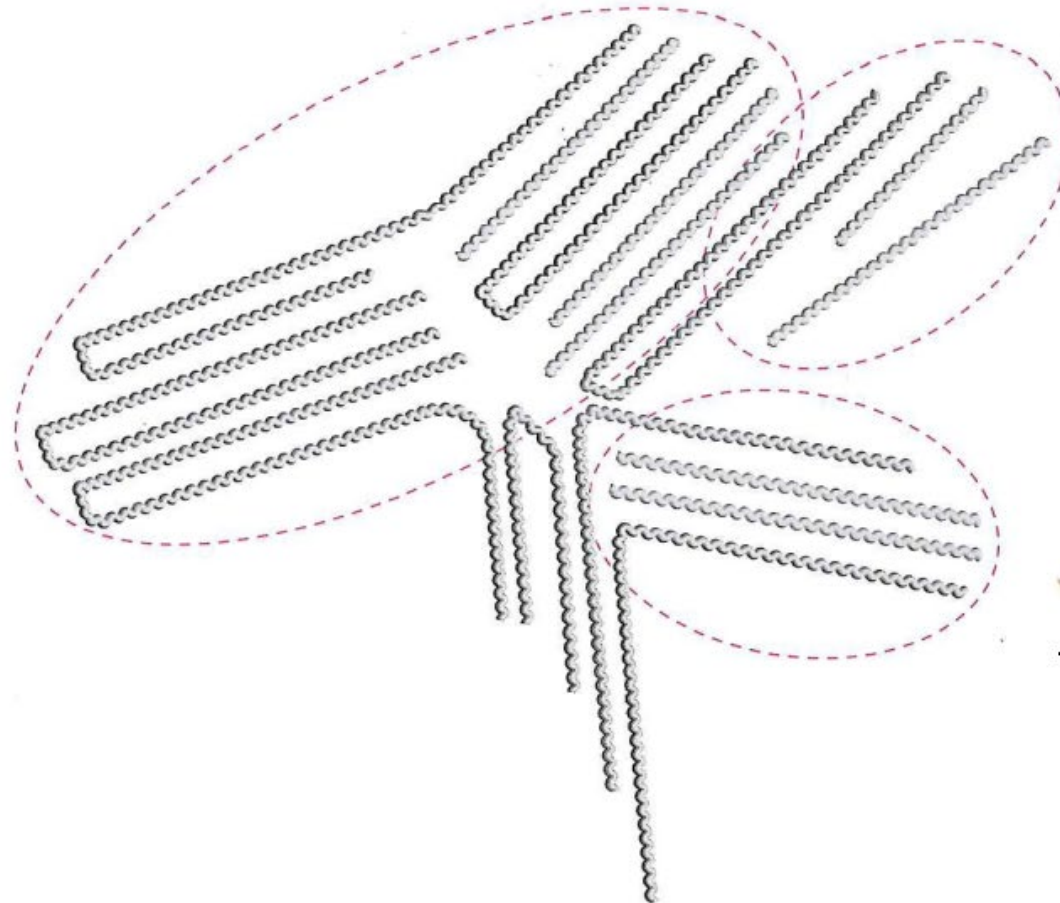
Z Fort de France, 11. května. Kabelová společnost vyslala více svých zřízenců z Moliny do St. Pierre. Podařilo se jim vyhledati kanceláře společnosti. Ale po řiditeli a personálu není ani stopy. Město St. Pierre je mrtvolami více než poseto. Započato již se spalováním mrtvol. Byly také zahájeny práce, mající za účel znovu zřízení kabelu, jenž vede na sever.



Obr. 388. Zасыпанý a zuhelnělý člověk nalezený v Pompeji.

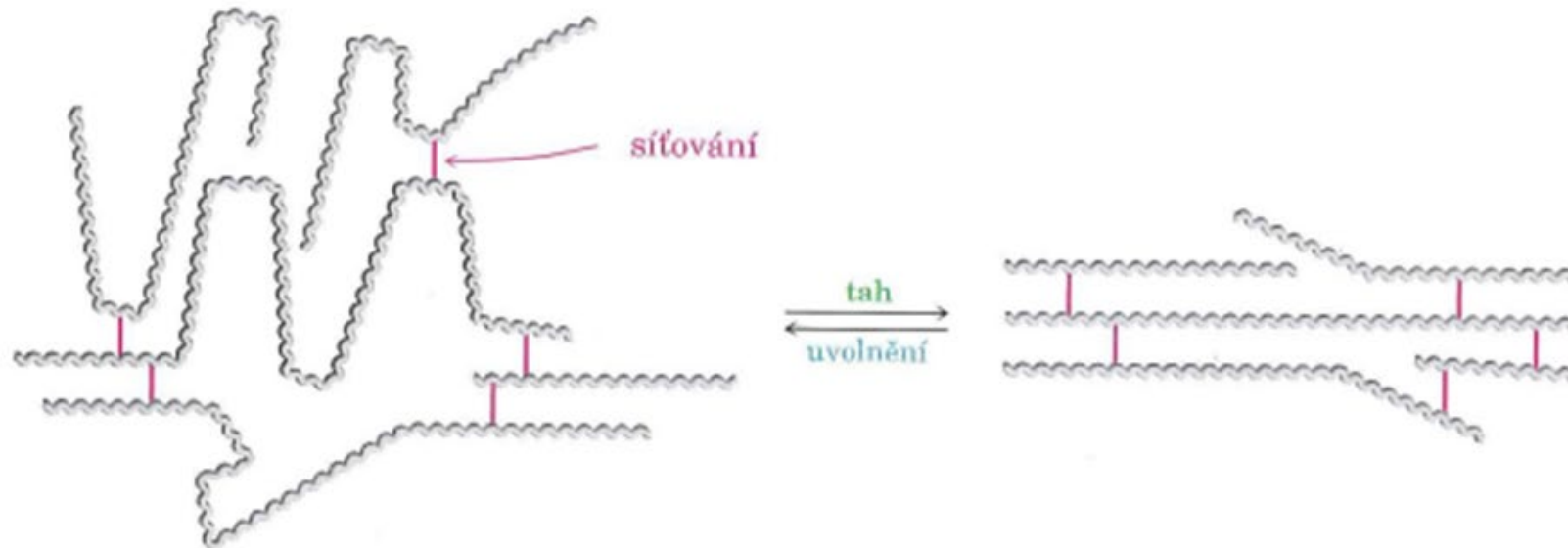
1168 Kapitola 31 Syntetické polymery

OBR. 31.2 Krystality v lineárním polyethylenu. V krystalitovém úseku jsou dlouhé polymerní řetězce uspořádány paralelně



Krystality a elastomery (organické polymery)

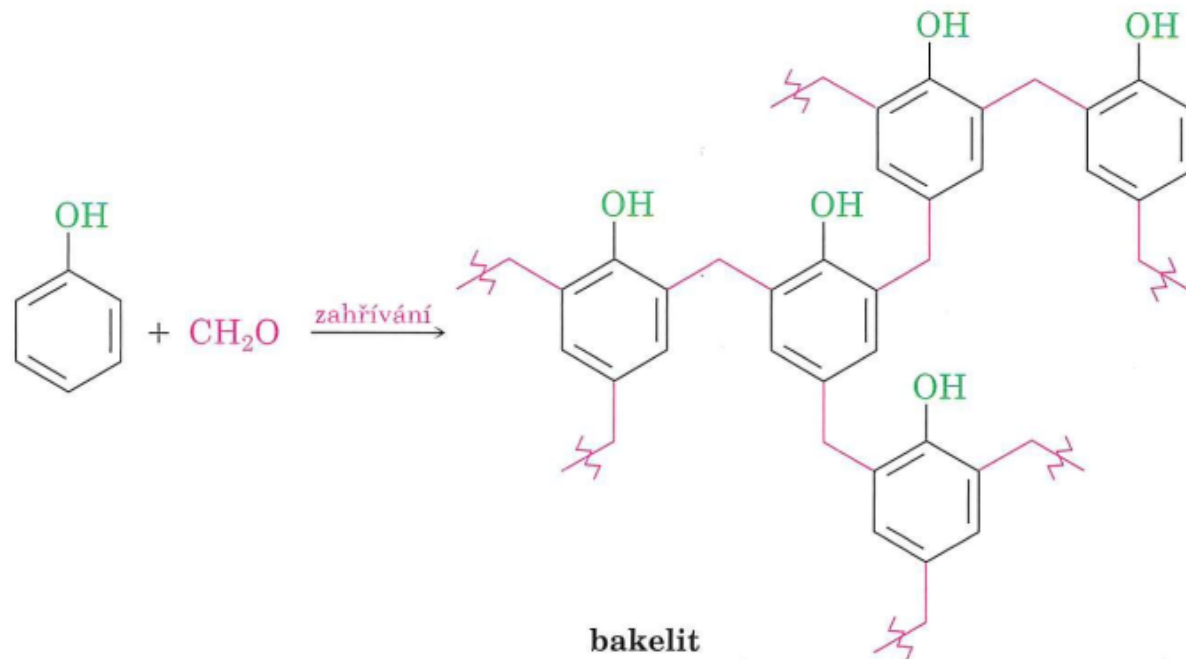
Elastomery jsou amorfní polymery, které jsou schopny vracet se po natažení zpět do původního tvaru. Tyto polymery musí mít nízké hodnoty T_g a musí být řídce zesíťovány, aby se znemožnilo volné vzájemné prokluzování řetězců. Navíc jejich řetězce musí mít nepravidelný tvar, aby se zabránilo tvorbě krystalitů. Při tahu se náhodně stočené řetězce narovnávají a orientují se ve směru tahu. Van der Waalsovy síly jsou však příliš slabé a nepočítané, aby tuto orientaci udržely, když napětí povolí; řetězce elastomeru se proto vracejí do původního stavu (obr. 31.4).



Asi největší molekula, ale není to krystal? Kus bakelitu!



Chemicky je bakelit **fenolformaldehydová pryskyřice**, připravovaná reakcí fenolu s formaldehydem. Při zahřívání se eliminuje voda a vzniká široce zesíťovaný polymer jako tuhá pevná hmota. Zesíťování v bakelitě a ostatních reaktoplastech je trojrozměrné a tak rozsáhlé, že nelze hovořit o polymerních řetězcích; kus bakelitu je v podstatě jedna velká molekula.



Bakelit je fenol-formaldehydový polykondenzát (pryskyřice), který v roce 1907 jako první připravil belgický chemik Leo Hendrik Baekeland (1863–1944).

Koloidy a nanočástice

Koloid je označení pro disperzní soustavu obsahující částice, které svou velikostí spadají do rozmezí 1 nm až 1000 nm.

Nanočástice mají obvykle velikost 1 – 100 nm

Koloidy jsou viditelné v ultramikroskopu nebo elektronovém mikroskopu, nikoliv však ve světelném mikroskopu.

Částice koloidu jsou často barevné, tvoří průhledné disperzní systémy a v bočním světle opaleskují (tzv. Tyndallův efekt).

Procházejí filtračním papírem (ale nikoliv už všemi membránami).

Tvoří gelů (či emulze; hrubé disperze je tvoří jen výjimečně).

Koloidy a nanočástice

COLLOID vs CRYSTALLOID



Milk Mixed with Water
Colloid

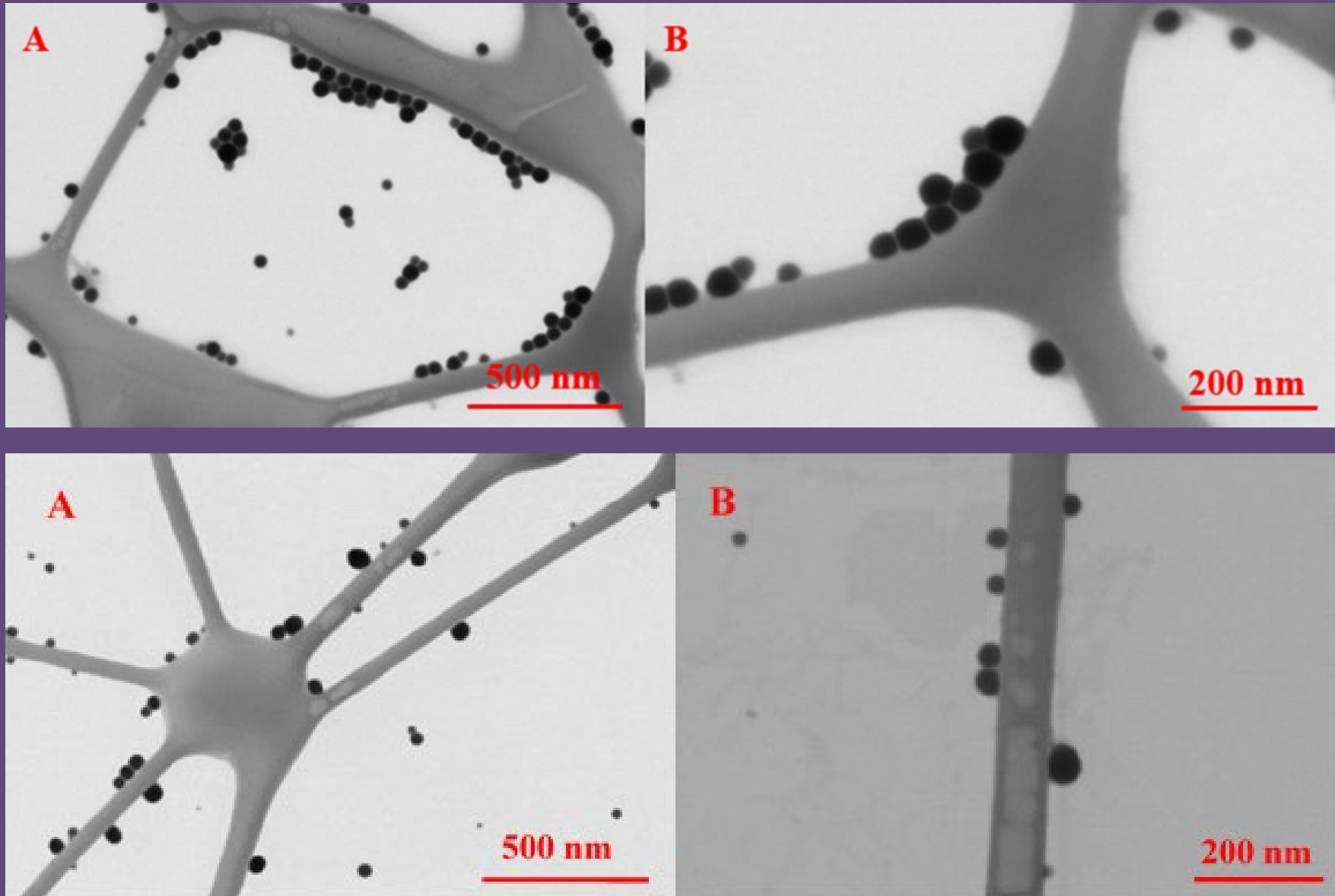


Salt Dissolved in Water
Crystalloid

Difference between colloidal and crystalloids

The most important difference between the crystalloid and colloidal state is that of the particle size. A substance behaves as a crystalloid when, if in the dissolved state it exhibits the particle size of molecular dimensions, i.e. less than 1nm.

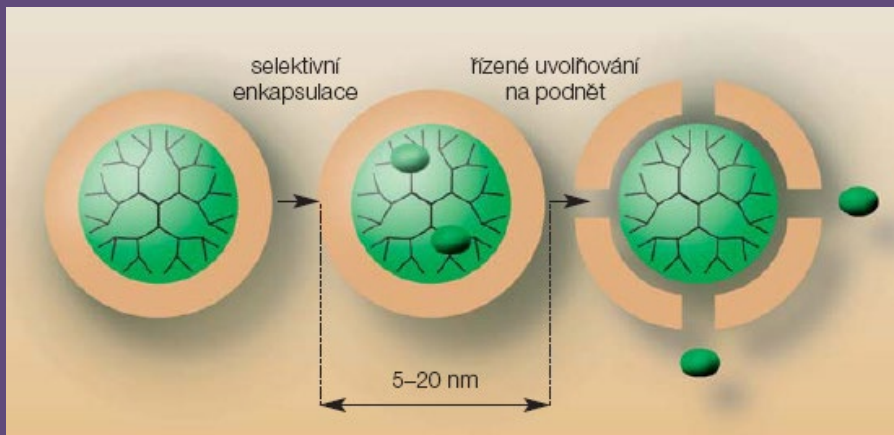
Koloidy a nanočástice



Příklady nanočástic selenu snímané elektronovým mikroskopem

Koloidy a nanočástice

Sklo Lykurgových pohárů obsahuje malé množství zlata (cca 40 ppm) a stříbra (cca 300 ppm). Tyto kovy se ve skle nacházejí ve formě nanokrystalů o rozměru cca 70 nm. Nanokrystaly jsou slitinou zlata a stříbra v poměru 3:7. Není známo, jakou technologii výroby těchto pohárů a podobných artefaktů římských skláři používali.



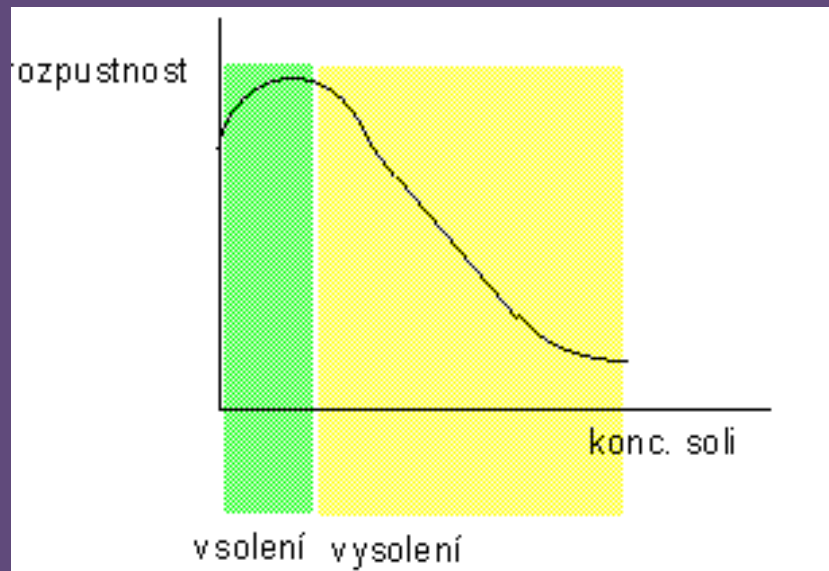
Specifické uvolňování léčiva z nanočástic



Lykurgovy poháry

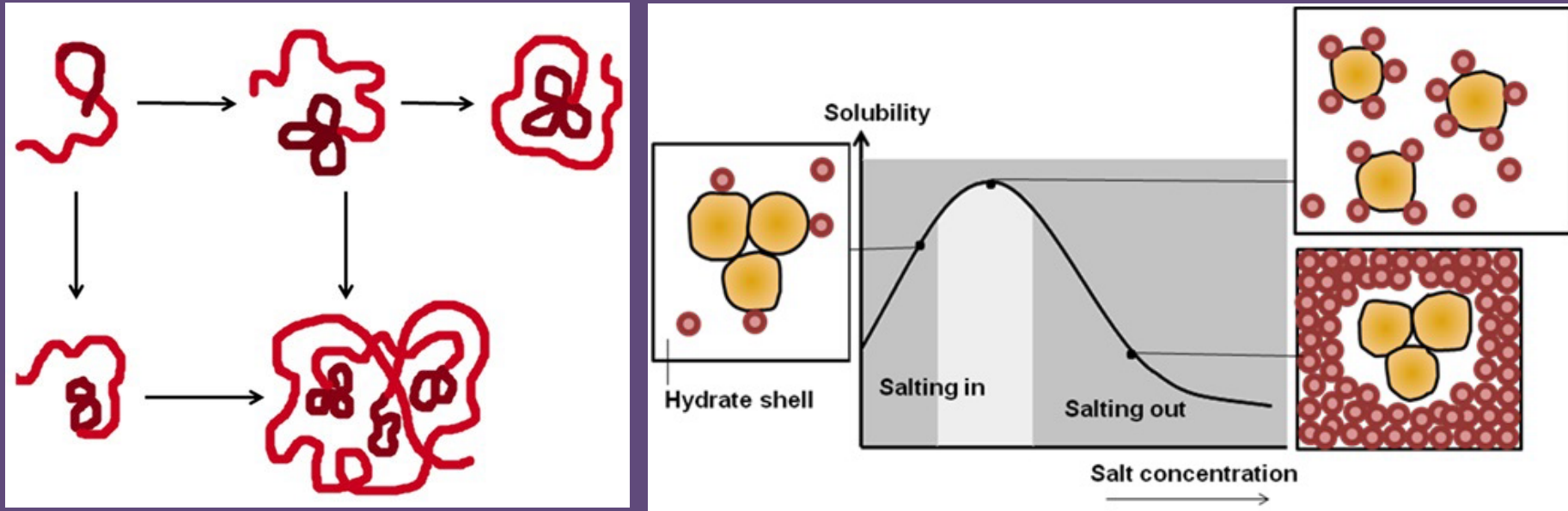
Koloidy a nanočástice

- Příklad: srážení („**vysolování**“) bílkovin síranem amonným
- Sráží se vypočteným **přídavkem (pevné) soli**



Pokles rozpustnosti bílkoviny způsobený přidavkem většího množství solí (síran amonný). Tento pokles je způsoben odstraněním vody ze solvatačního obalu makromolekuly.

„Vysolování“ bílkovin



Při biosyntéze se bílkoviny ve vodném prostředí skládají do nativní formy procesem zvaným „folding“; hydrofobní části molekuly zůstávají uvnitř.

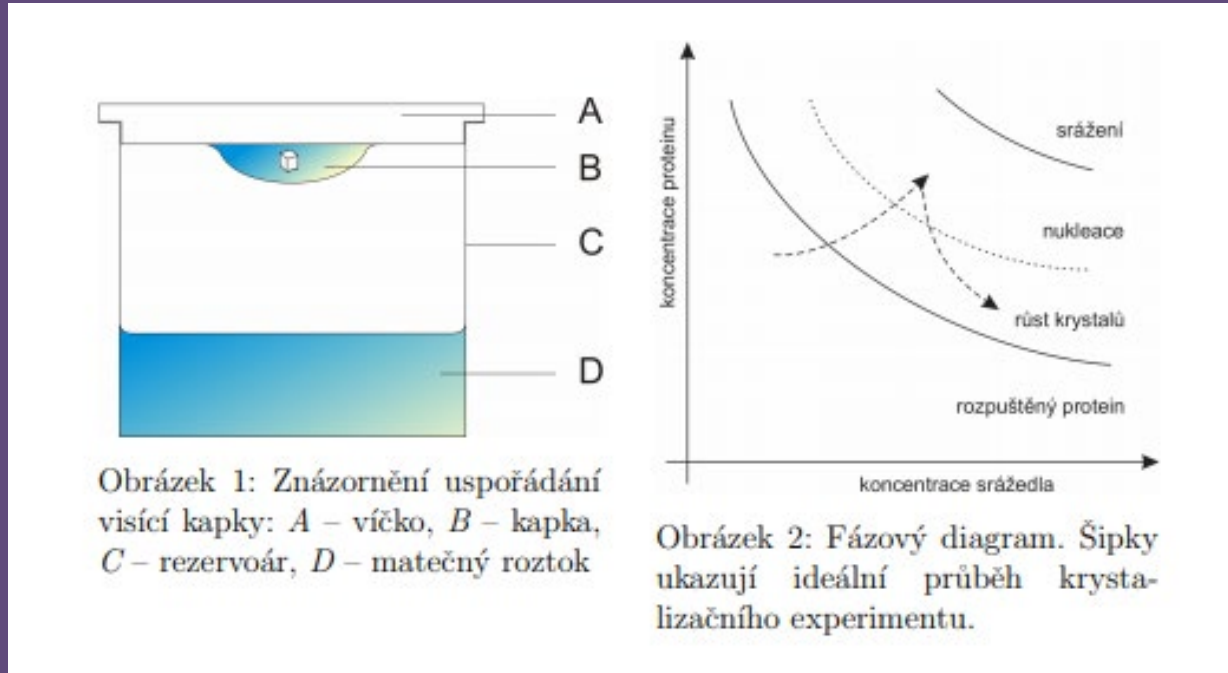
Při **vysolování** dochází nárůstem koncentrace soli v roztoku k **omezení kontaktu povrchu makromolekuly s vodou**.

Prvním badatelem, který se začal systematicky zabývat **vlivem solí na bílkoviny**, byl slavný pražský rodák, **Němec Franz Hofmeister (1850–1922)**. Hofmeister působil koncem 19. století na německé části pražské univerzity, kde se v roce 1885 stal řádným profesorem a později i děkanem Lékařské fakulty.



V říjnu 2010 byla na budově 1. lékařské fakulty UK, kde Franz Hofmeister prováděl své experimenty s vysolováním bílkovin, odhalena tato dvojjazyčná pamětní deska.

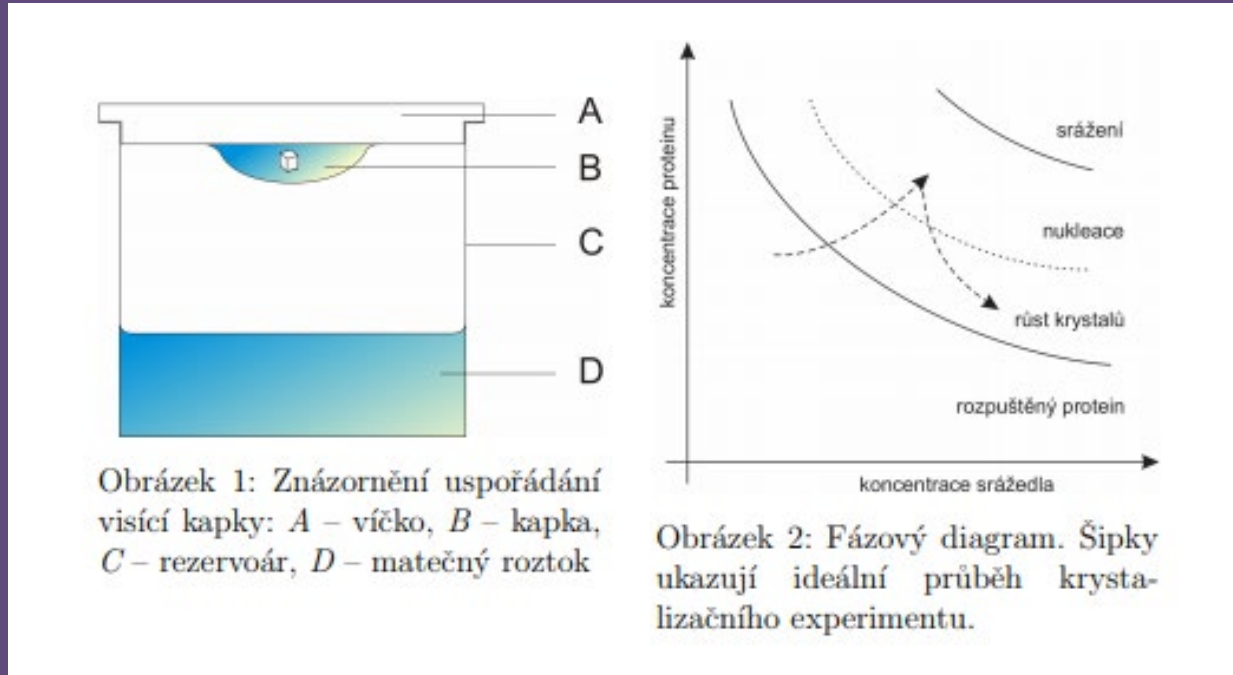
Krystalisace bílkovin



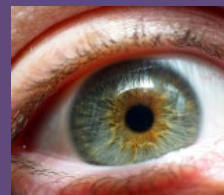
Roztok v rezervoáru je mnohem koncentrovanější, než v kapce a proto dochází k vypařování vody z kapky (jediné těkavé látky). Tím se zvyšuje koncentrace roztoku v kapce a molekuly proteinu se dostanou blíže k sobě i srážedlu. V kapce začínají vznikat nukleační jádra nebo začíná precipitace sraženiny.



Krystalisace bílkovin



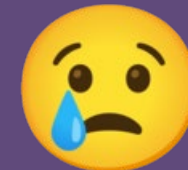
Roztok v rezervoáru je mnohem koncentrovanější, než v kapce a proto dochází k vypařování vody z kapky (jediné těkavé látky). Tím se zvyšuje koncentrace roztoku v kapce a molekuly proteinu se dostanou blíže k sobě i srážedlu. V kapce začínají vznikat nukleační jádra nebo začíná precipitace sraženiny.



+



=



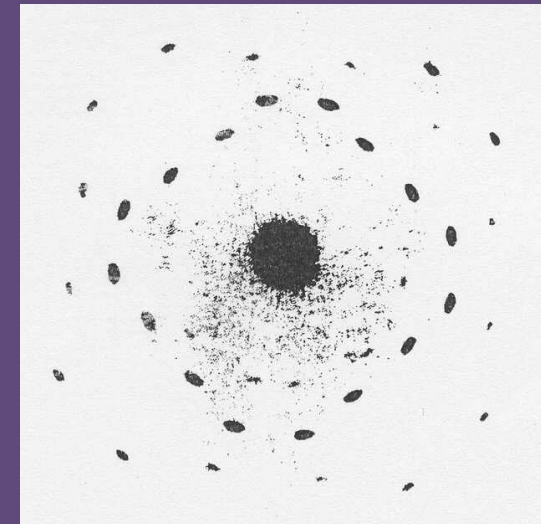
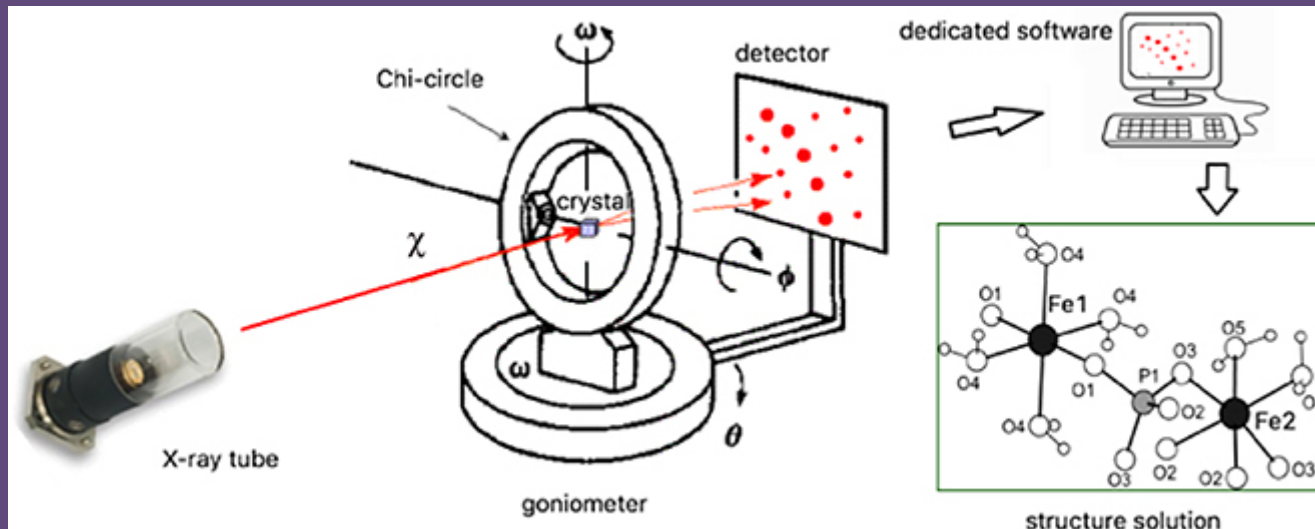
Krystalisace bílkovin

RTG strukturní analýza: Max von Laue, Walter Friedrich a Paul Knipping (1912) ozářili krystal modré skalice svazkem RTG a zjistili, že rozptýlená energie se od krystalu šíří pouze v určitých směrech, zatímco v jiných vyhasíná.

Roku 1959 se poprvé podařilo analyzovat prostorovou strukturu u molekuly hemoglobinu.



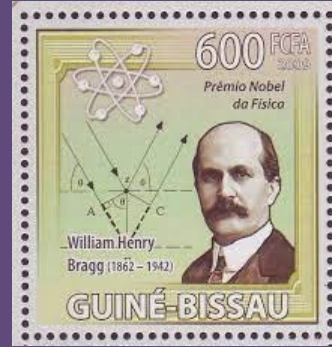
V RTG difrakčním obrazci je zakódována informace o vnitřní struktuře (William L. Bragg – Nobelova cena v jeho 25 letech)
Další techniky: NMR, SEM, TEM a FRET – Fluorescence (Förster) resonance energy transfer



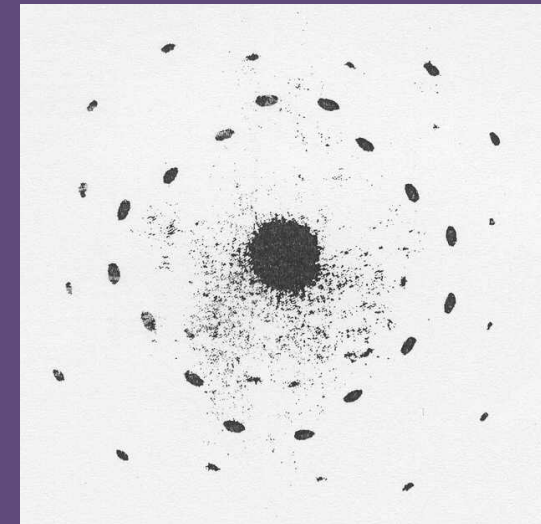
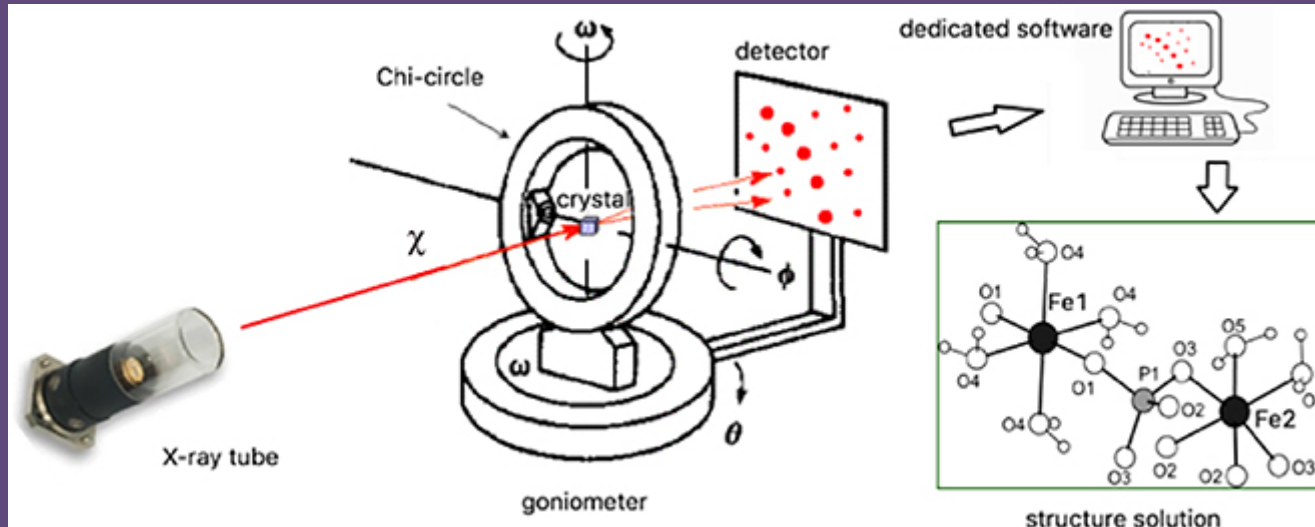
Krystalisace bílkovin

RTG strukturní analýza: Max von Laue, Walter Friedrich a Paul Knipping (1912) ozářili krystal modré skalice svazkem RTG a zjistili, že rozptýlená energie se od krystalu šíří pouze v určitých směrech, zatímco v jiných vyhasíná.

Roku 1959 se poprvé podařilo analyzovat prostorovou strukturu u molekuly hemoglobinu.



V RTG difrakčním obrazci je zakódována informace o vnitřní struktuře (**William L. Bragg – Nobelova cena v jeho 25 letech**)
Další techniky: NMR, SEM, TEM a FRET – Fluorescence (Förster) resonance energy transfer



Filtrace

Filtrace za atmosférického tlaku

Papírové filtry - obyčejný,

skládaný (francouzský)

filtrace rychlá

filtrace pomalá

modrá

zelená

červená

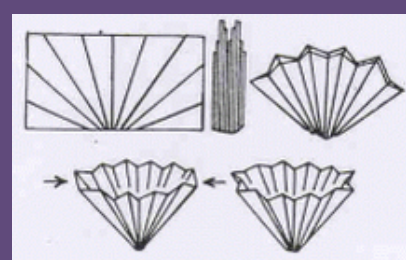
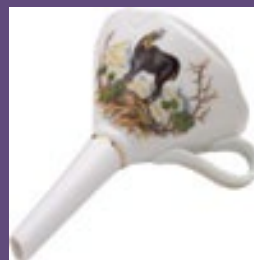
žlutá

bílá

černá



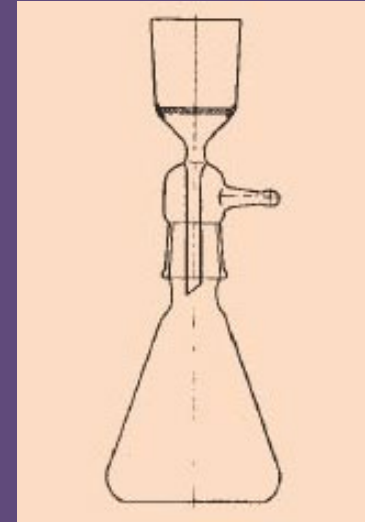
Obyčejné nálevky
a filtrace za horka
(vpravo)



Filtrace

Filtrace za sníženého tlaku

Büchnerova nálevka
odsávačka



V roce 1897 uveřejnil Büchner výsledky svého dlouholetého výzkumu alkoholického kvašení bez kvasinkových buněk, přičemž zjistil, že příčinou kvašení je neživá chemická látka-enzym nazvaný zymáza. Tento první objevený enzym, který Büchner izoloval z kvasinek, vyvolává alkoholické kvašení cukrů i bez přítomnosti živých buněk. Tento objev se stal základem nového samostatného vědního oboru-biochemie.

Filtrace



Frita + odsávačka

Označení	velikost pórů	příklady použití
S0	150 – 250 [μm]	rozptyl plynů v kapalinách
S1	90 – 160	hrubé sraženiny
S2	40 – 90	hrubé krystaly
S3	15 – 40	jemnější sraženiny a krystaly
S4	5 – 15	zpětné ventily pro rtuť
S5	pod 5	filtrace větších mikroorganismů



Filtrační vložky CJC řady B a BLA velikosti 15/25 a 27/27 pro CJC OFF-LINE obtokovou filtrací lubrikačních, hydraulických, turbínových, převodových, honovacích a válcovacích olejů

Kontinuální filtrace čířené vody v papírenském průmyslu - Aqua Global s.r.o. (aquaglobal.cz)

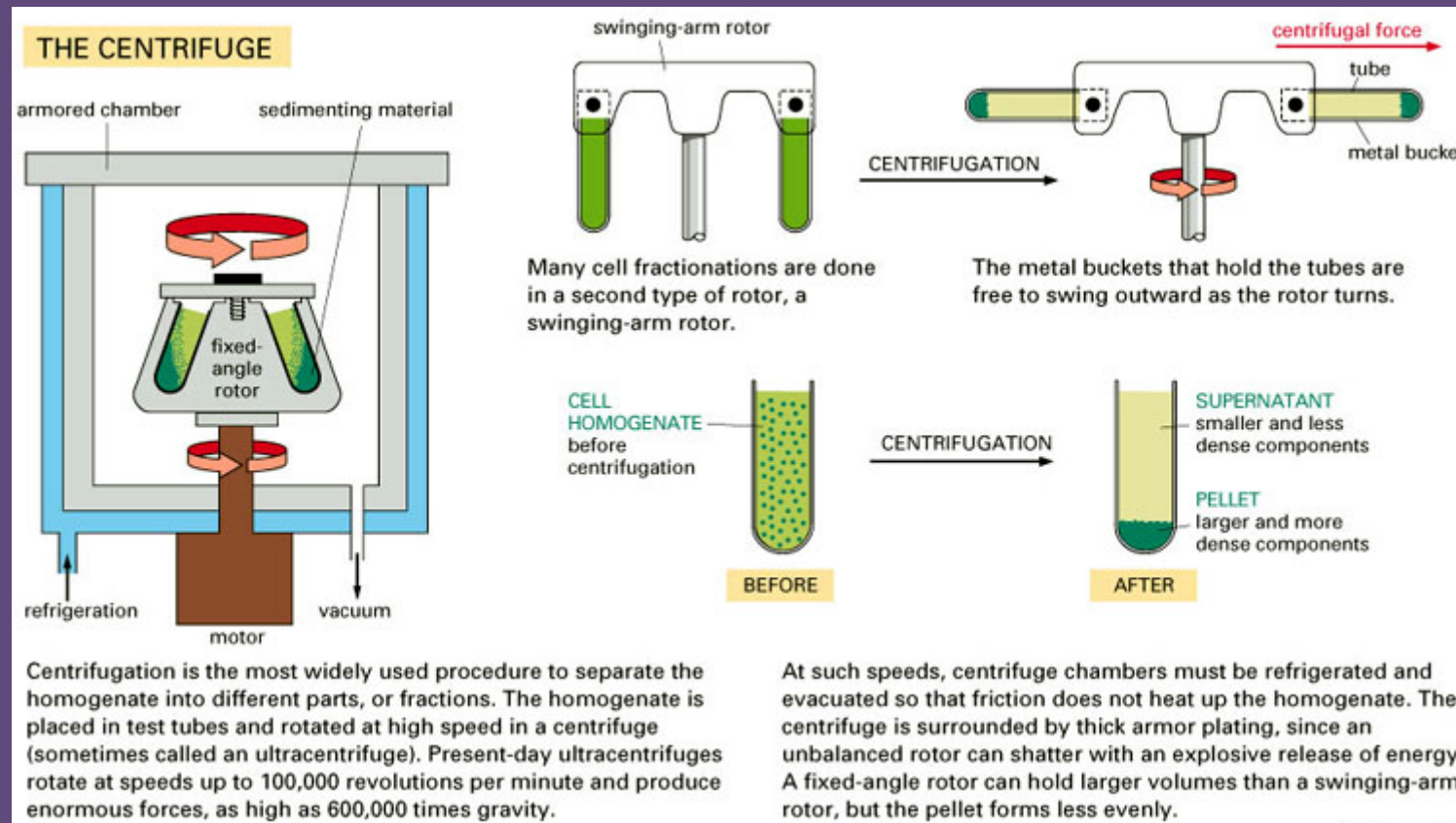
Filtrace



Filtrační vložky CJC řady B a BLA velikosti 15/25 a 27/27 pro CJC OFF-LINE obtokovou filtracilubrikačních, hydraulických, turbínových, převodových, honovacích a válcovacích olejů

Tady se už rozloučíme s filtrací, připomínkou použití „nalévání po tyčince“

Centrifugace



Odstředování (centrifugace) je postup, který využívá odstředivé síly pro dělení látek různé hustoty, zrychluje rovněž proces sedimentace těchto částic.

Centrifugace

Otáčky rotoru za minutu (rpm):

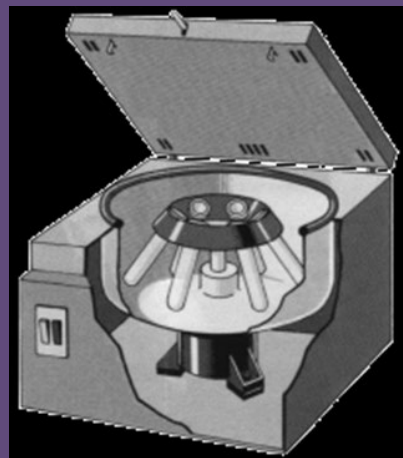
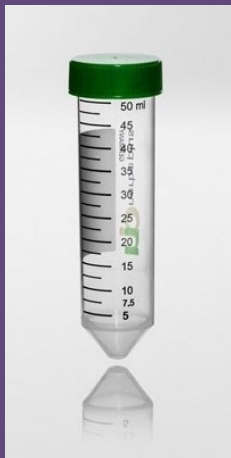
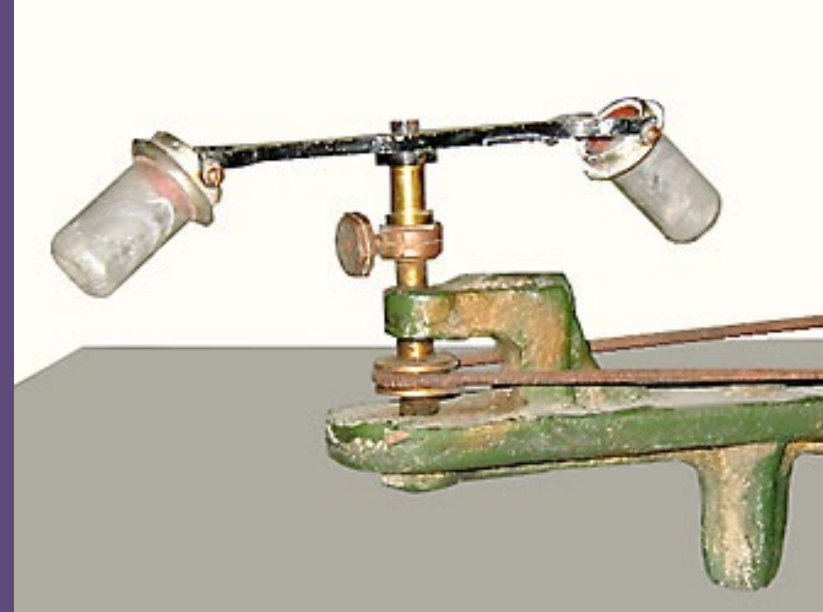
Do 10 000 rpm	běžná centrifugace	chlazení
Nad 20 000 rpm	ultracentrifugace	chlazení + vakuum

Relativní centrifugační síla (násobky g):

- $R = 1,12 \cdot n^2 \cdot r \cdot 10^{-5}$,
- je-li frekvence otáček uváděna v [min⁻¹] a vzdálenost r v [cm],

Rotory: **úhlové** x **výkyvné**

Centrifugace

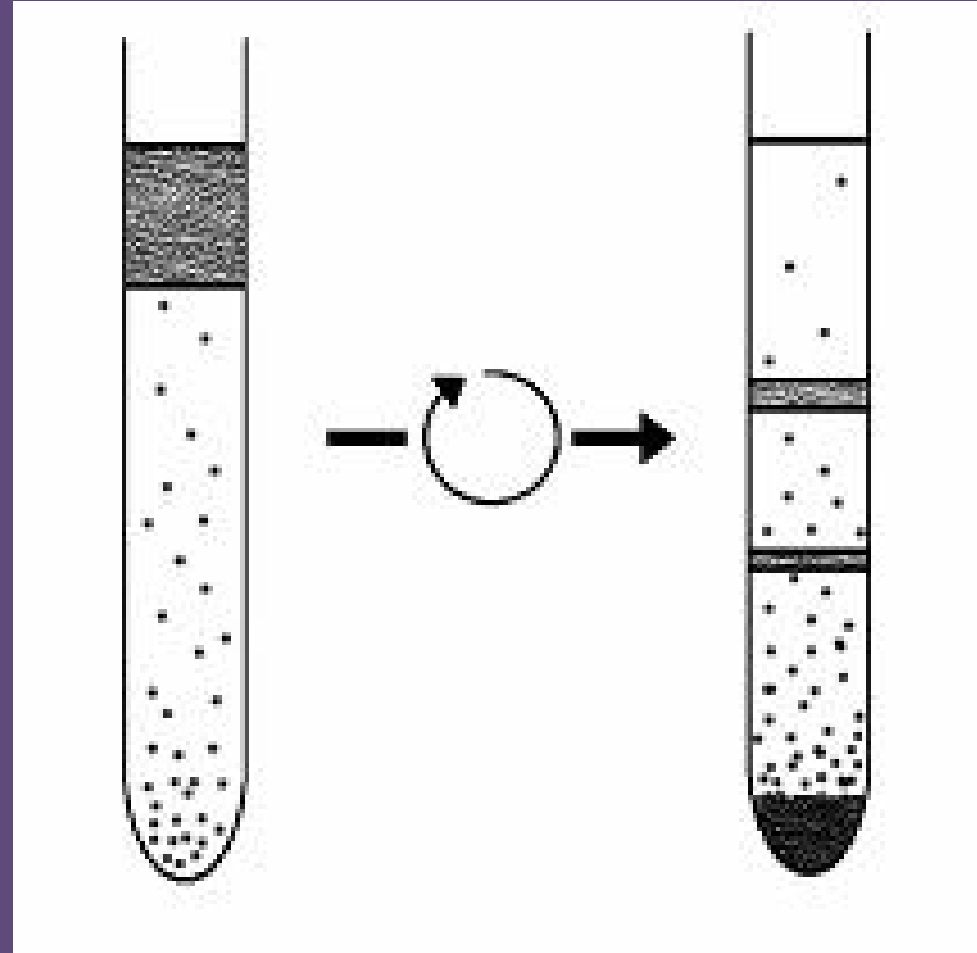
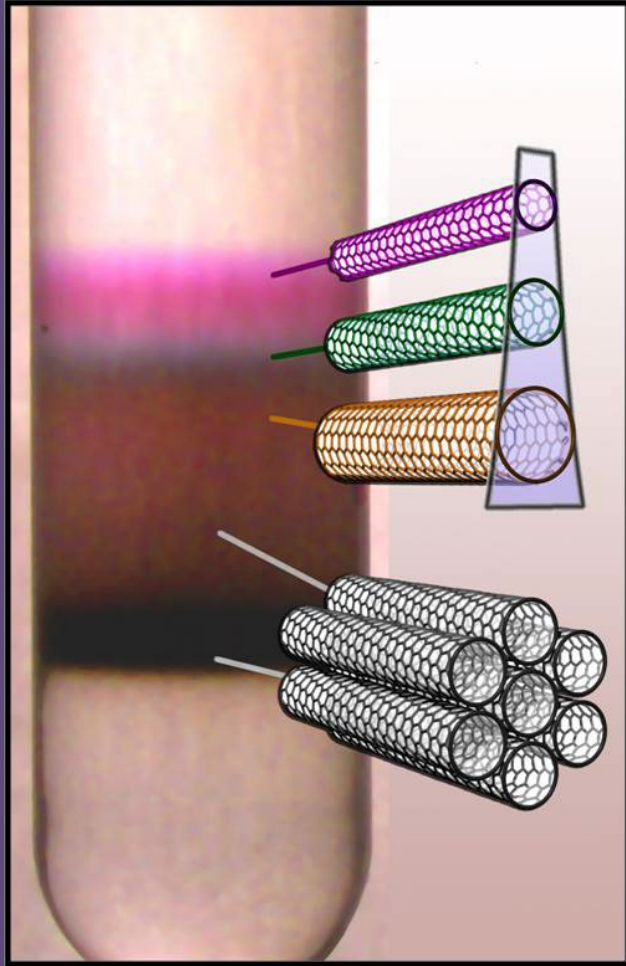


Centrifugace

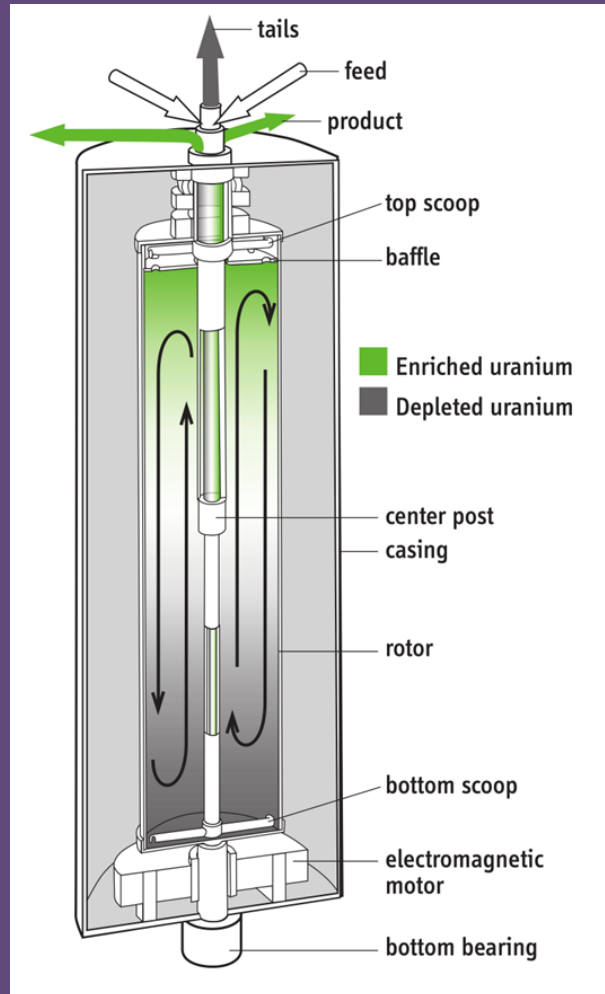
dělení směsí kapalin,
odstranění sraženin,
izolaci nebo odstranění buněk a subcelulárních částic,
k frakcionaci makromolekul podle hustoty

- Při **sedimentaci v hustotním gradientu** (*izopyknické sedimentaci*) se kyveta naplní kapalinou (koncentrovaný roztok sacharózy nebo CsCl), jejíž hustota roste směrem ke dnu kyvety (u dna kyvety je hustota větší než hustota kterékoliv složky směsi). Na povrch této kapaliny se dávkuje dělená směs složek různé hustoty. **Pohyb sedimentujících částic se pak zastaví v místě, v němž má kapalina v kyvetě stejnou hustotu jako sedimentující částice** - složky dělené směsi různé hustoty tedy vytvářejí oddělené zóny v různých částech kyvety.

Centrifugace



Centrifugace



*Plynová centrifuga na separaci obohaceného plynného hexafluoridu uranu (UF_6) – izotopy uranu **235** vs. 238 (vlevo princip, nahoře reálné obohacovače)*

Centrifugace

Rychlost sedimentace částice závisí na její hmotnosti. Vlivem gravitačního (centrifugačního) pole se rychlost pohybu částic zvyšuje, dokud nejsou na ně působící síly v rovnováze.

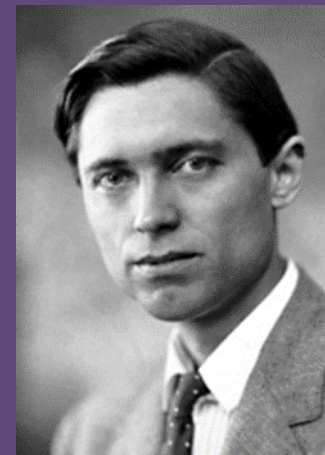
Sedimentační rychlost je definována jako dráha molekuly ve směru odstředivého zrychlení za časovou jednotku:

$$dx/dt = s \cdot w^2 \cdot x$$

kde:

w - úhlová rychlost,

x - vzdálenost od osy otáčení,

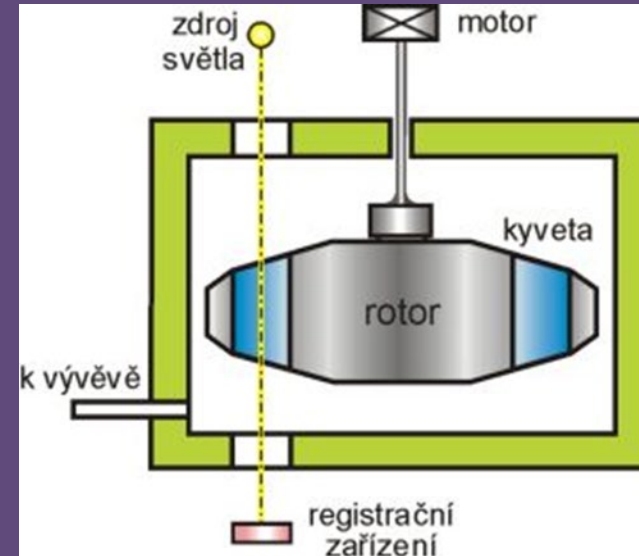


s - sedimentační koeficient, který je **látkovou konstantou makromolekuly**, hodnoty sedimentačního koeficientu se často uvádí v jednotkách zvaných **Svedberg (S)**, hodnoty jsou tabelovány s korekcí pro teplotu 20 °C a rozpouštědlo, jehož hustota a viskozita odpovídá čisté vodě.

Centrifugace

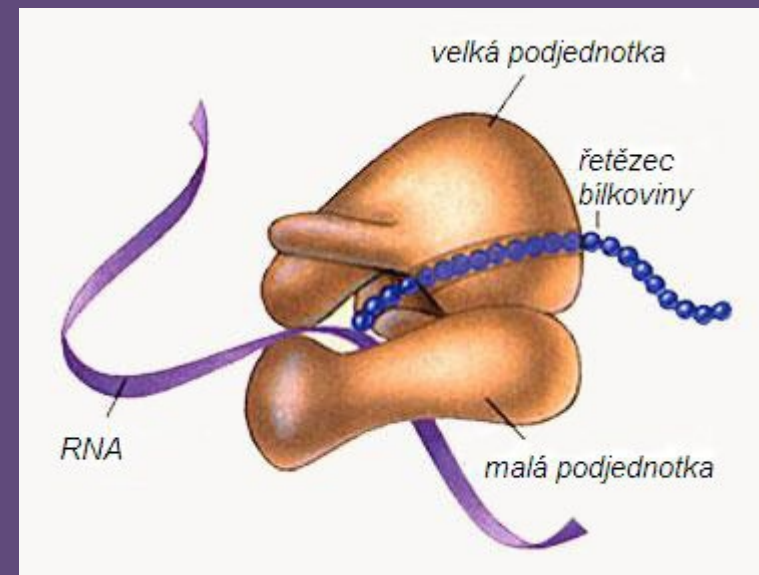
Svedbergova
sedimentační
konstanta
charakterizuje rychlost
sedimentace v
gravitačním poli a **je**
nepřímo úměrná
hmotnosti částice

$$1 S \equiv 10^{-13} \text{ sec}$$

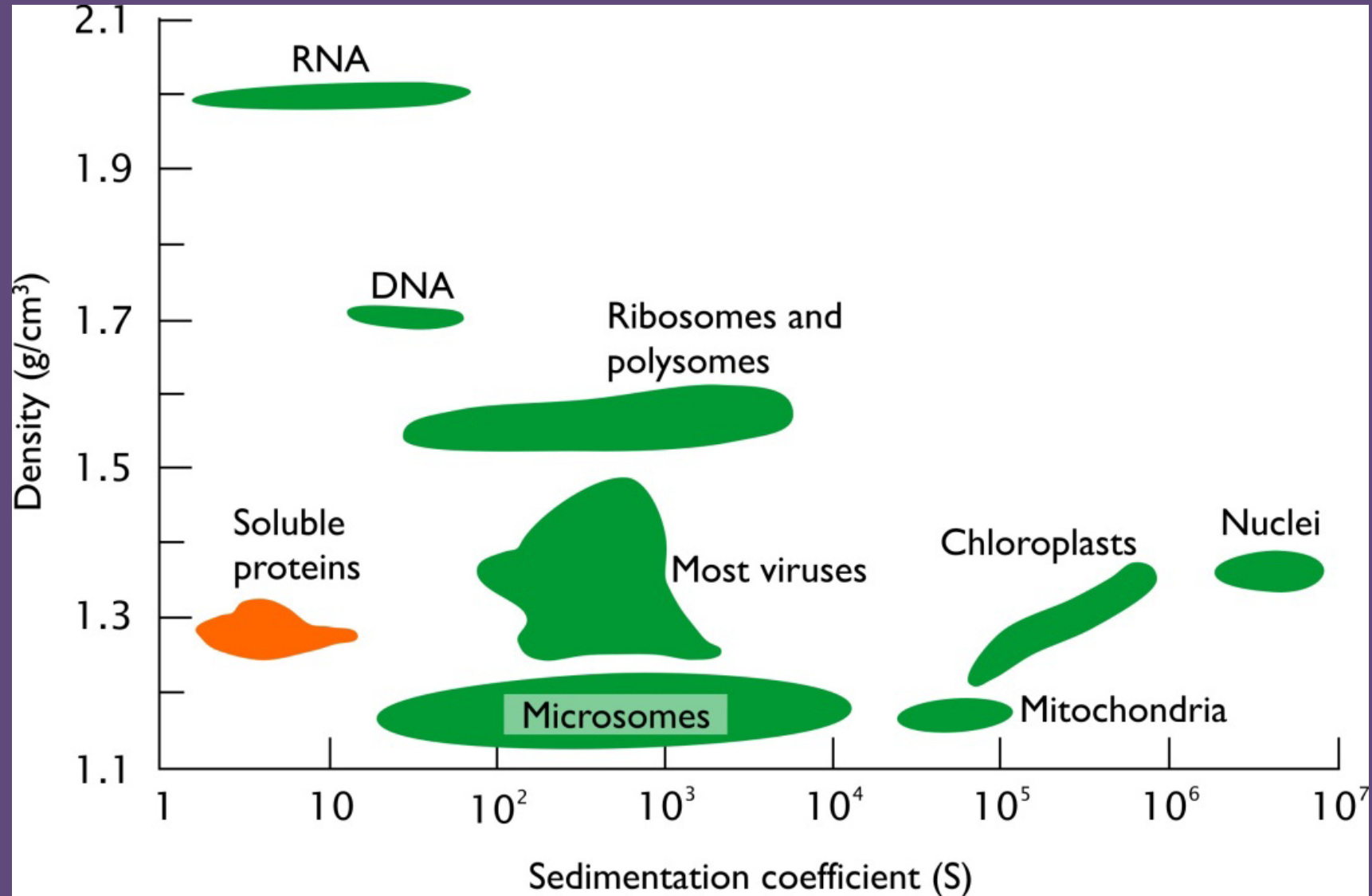


Prokaryotní ribozóm (70 S)
Velká podjednotka (50 S)
Malá podjednotka (30 S)

Eukaryotní ribozóm (80 S)
Velká podjednotka (60 S)
Malá podjednotka (40 S)



Centrifugace



Centrifugace



Za objev ultracentrifugace (nahore) dostal Th. Svedberg v r. 1926 Nobelovu cenu za chemii.

Centrifugace



Центрифуга для яиц (п/автомат, автомат = centrifuga na vejce)

Konečný cíl našeho snažení: izolace chemicky čistého individua

Srážení

Krystalizace

Filtrace

Centrifugace

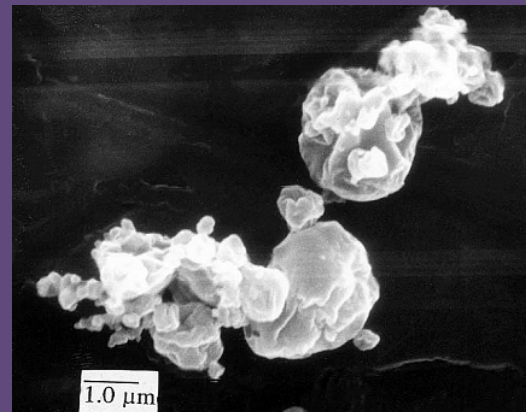
Adsorpce/desorpce

Destilace/sublimace

Extrakce (vytřepávání)

Chromatografie

Elektroforéza



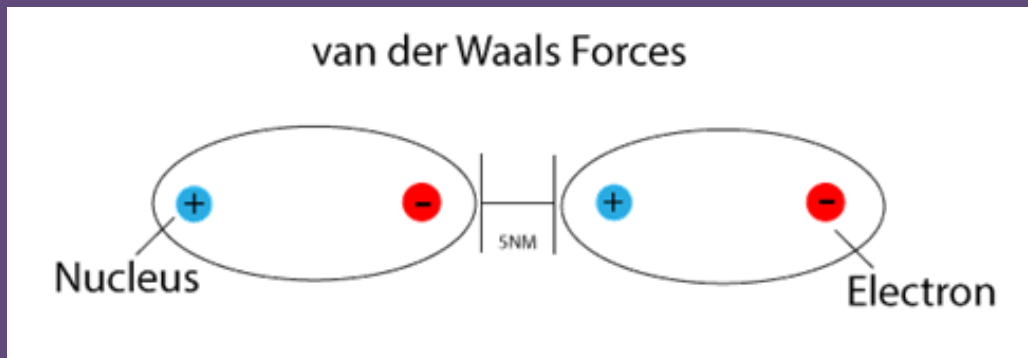
*síran měďnatý (nahore vlevo)
oxalát vápenatý (dole vlevo)*

*ovalbumin (nahore vpravo)
chlorid sodný (dole vpravo)*

Adsorpce / desorpce

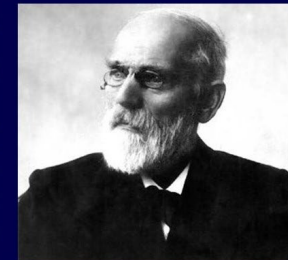
Základy teorie adsorpce – tj. rovnováhy na fázovém rozhraní

- Při **adsorpci** molekul dochází k jejich reverzibilnímu zachycení v silovém poli na povrchu tuhé fáze (x **chemisorpce** – nevratný proces)
- Při adsorpci probíhají na povrchu tuhé fáze specifické interakce založené na van der Waalsových silách
- Energie těchto interakcí je velmi malá, ale rychlost je vysoká
- Většinou se na povrchu adsorbentu vytváří monomolekulární vrstva adsorbátu
- Rozhodující význam pro adsorpci má velikost a kvalita povrchu adsorbentu



JHOANNES VAN DER WAALS

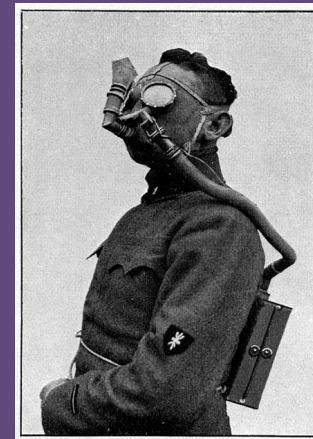
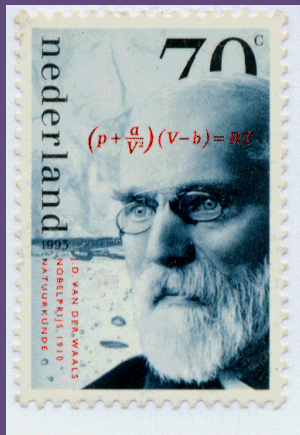
Fue un físico holandés nacido en Leiden (Holanda meridional) el 23 de noviembre de 1837 y fallecido en Ámsterdam el 8 de marzo de 1923. es conocido por la ecuación del estado de los gases reales (**ecuación de Van der Waals**) que permite una mayor aproximación a la realidad física que la ecuación de los **gases ideales**, al tener en cuenta las fuerzas de interacción existentes entre las moléculas; tal aportación le supuso la concesión, en 1910, del Premio Nobel de Física.



Adsorpce / desorpce

Aktivní uhlí: práškové, zrněné, granulované, peletované

Jodové číslo je měřítkem pro účinnost aktivního uhlí. To znamená, že aktivní uhlí s vysokým jodovým číslem, může adsorbovat více znečišťujících látek než jiné s nižším jodovým číslem.



Adsorpce / desorpce

Adsorpční izotermy (Langmuirova, Freundlichova)

PŘEDPOKLADY (Langmuirova)

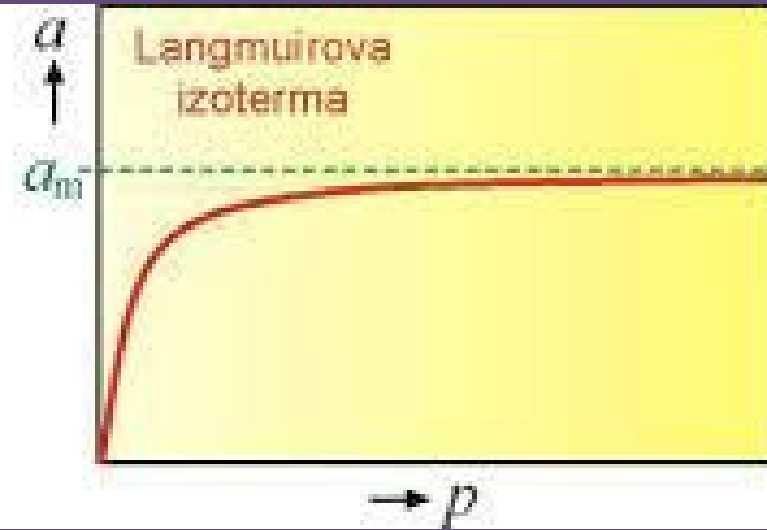
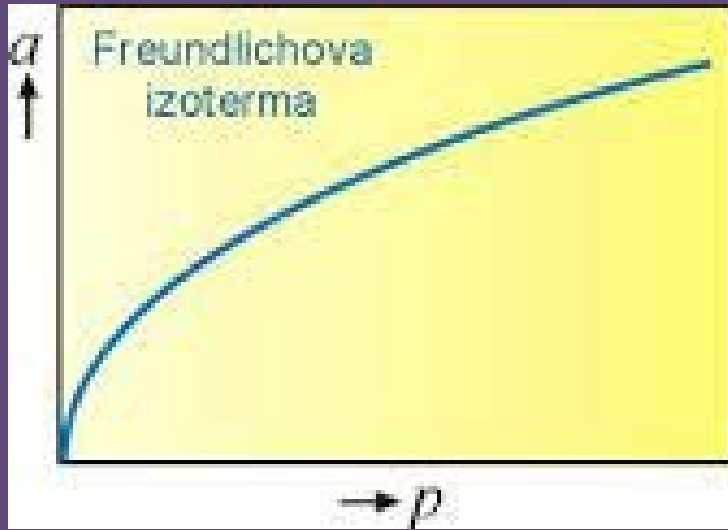
- molekuly se na sorbent váží v jedné vrstvě
- jednotlivá adsorpční místa jsou energeticky rovnocenná
- V rovnováze se rychlost adsorpce rovná rychlosti desorpce

PŘEDPOKLADY (Freundlichova)

- Vazebná místa nemusejí být energeticky rovnocenná

Adsorpce / desorpce

Langmuirova adsorpční izoterma



$$c_s = k \cdot z \cdot c_M / (1 + k \cdot c_M)$$

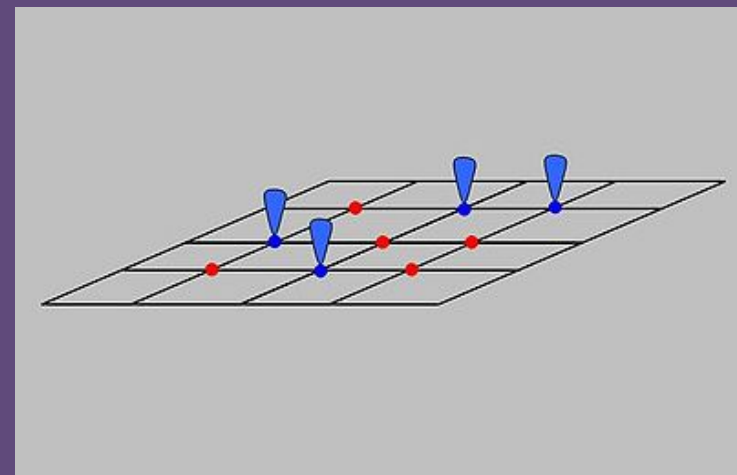
c_s ... adsorbované množství látky

c_M ... koncentrace látky v roztoku

k ... adsorpční koeficient

z ... počet volných aktivních center na povrchu adsorbentu

Teorie: na povrchu jediná vrstva molekul, **volná** adsorpční místa



Adsorpce / desorpce

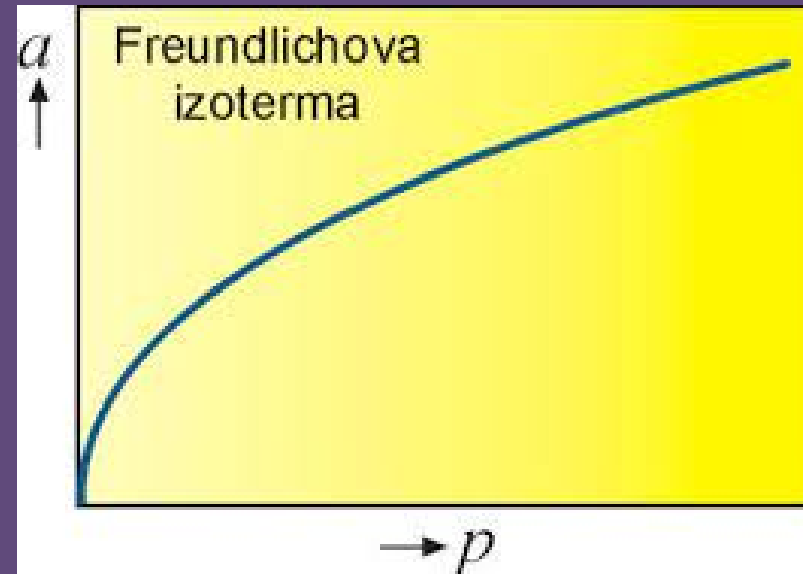
Freundlichova adsorpční izoterma

Závislost množství adsorbované látky na koncentraci této látky v okolním prostředí vyjadřuje adsorpční izoterma

$$c_s = k \cdot c_M^{1/n}$$

k, n ... konstanty

(28. ledna 1880
v Charlottenburg -
30. března 1941
v Minneapolis)



- Freundlichova izoterma je nejčastěji empiricky získanou závislostí
- Při adsorpci z plynného prostředí lze koncentrace nahradit parciálními tlaky
- Hlavní využití nalézá adsorpce v chromatografických metodách

Adsorpce / desorpce

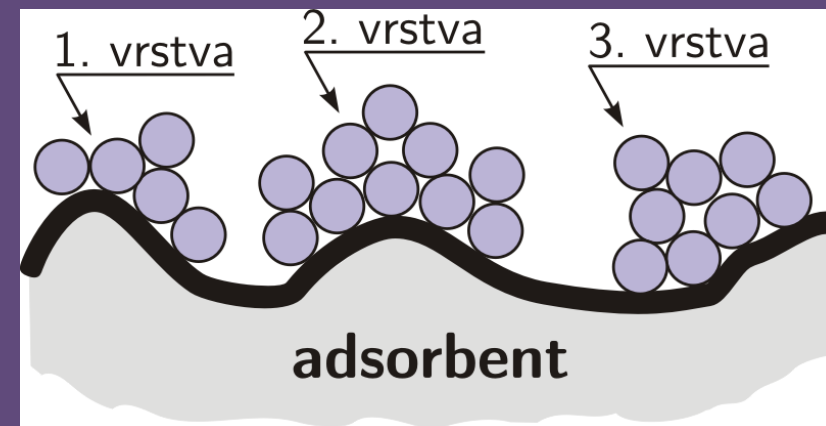
Izoterma „BET“

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{\text{rel}}}{(1 - p_{\text{rel}}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p_{\text{rel}})]}$$

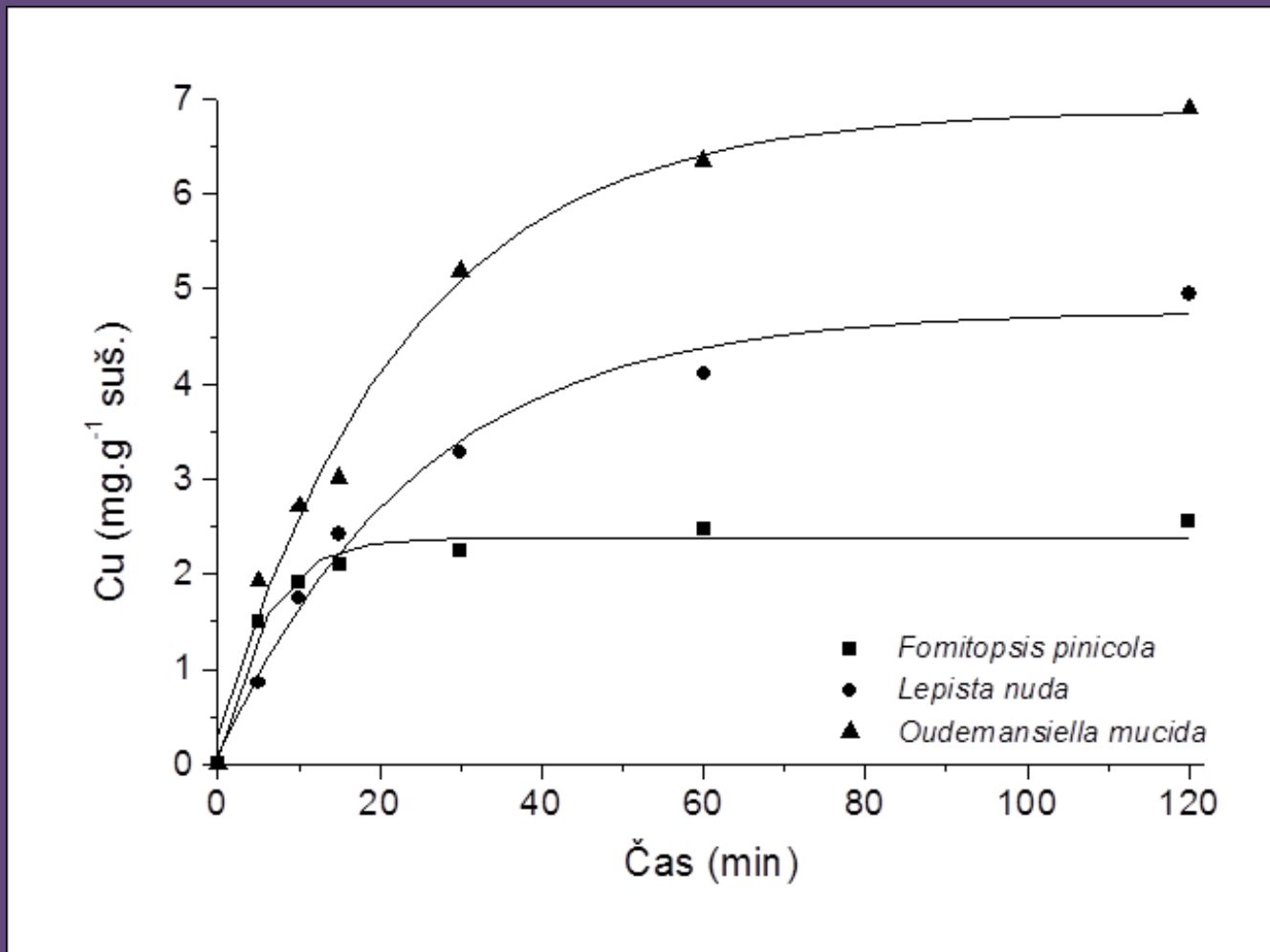
$$C = \exp \left(-\frac{q_a - q_k}{RT} \right)$$

Popisuje sorpci částic v plynném stavu na pevný povrch při konstantní teplotě

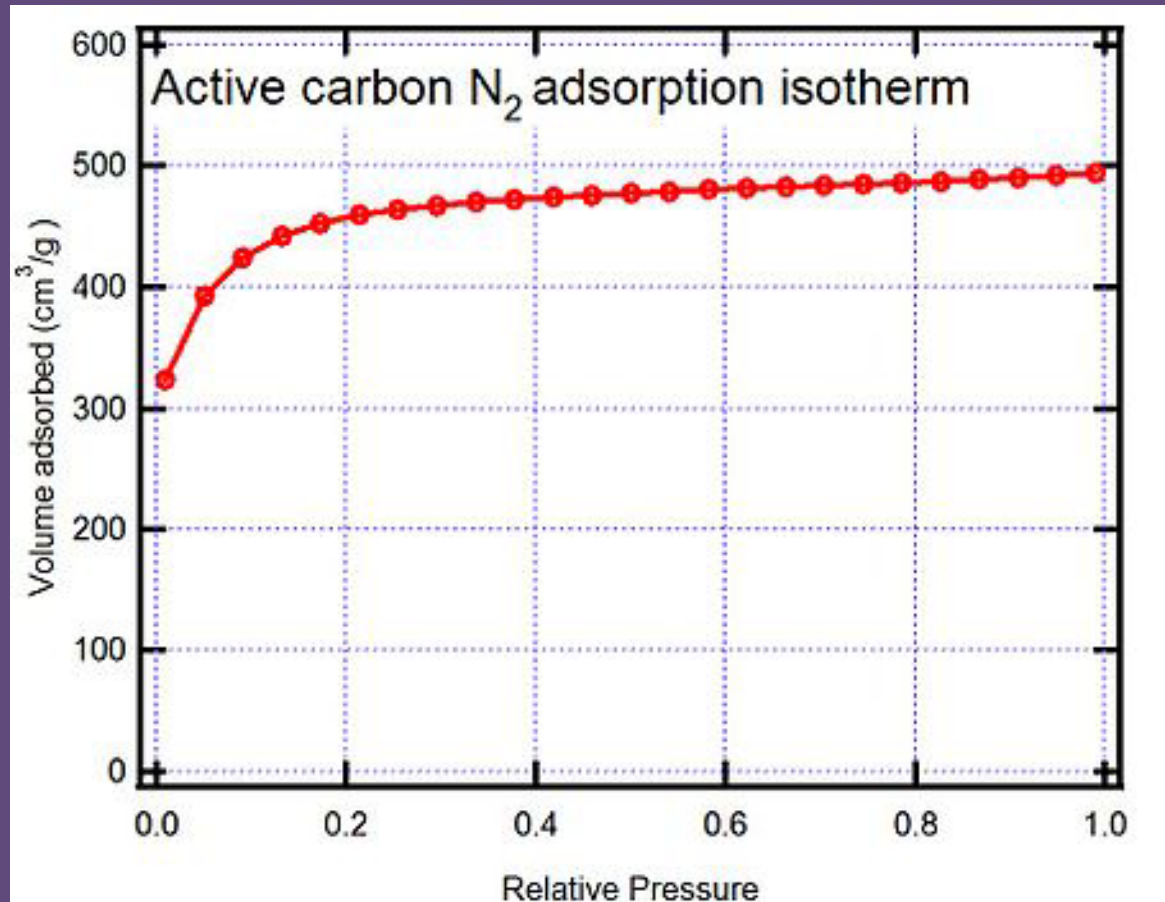
Stephen Brunauer, Paul H. Emmet, Edward Teller



Adsorpce / desorpce



Adsorpce / desorpce



Sorpce dusíku na aktivní uhlí jako závislost na relativním tlaku

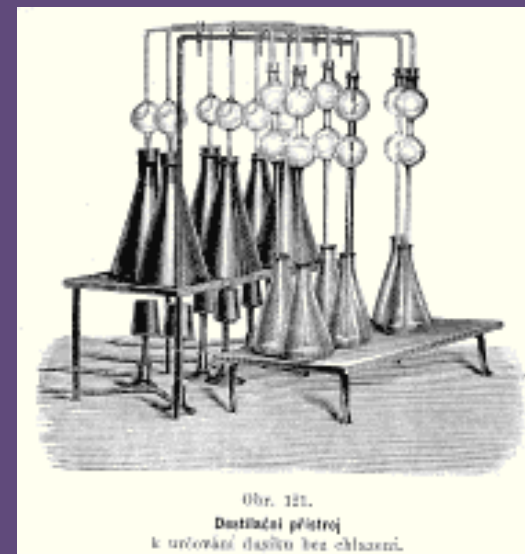
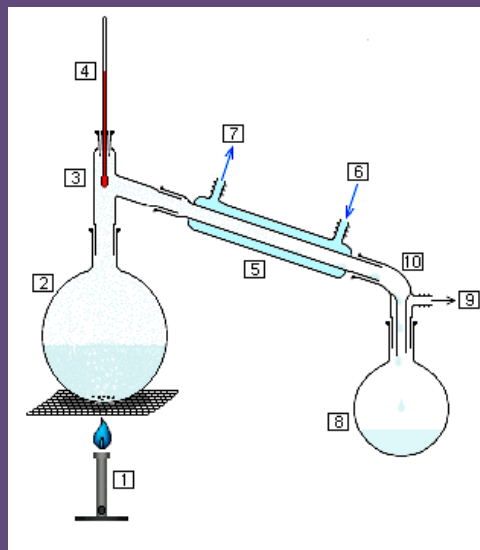
Jako nejdříve studovaný příklad adsorpce uvádí se odbarvovací schopnost dřevěného uhlí, kterou poprvé pozoroval Lowitz (1791). Později se shledalo, že i jiné látky o značně rozlehlém povrchu odstraňují z roztoku nejen barviva, nýbrž i jiné rozpuštěné látky

Destilace

Destilace za sníženého tlaku

(snížením tlaku nad hladinou destilované látky se sníží teplota varu)

Zpravidla se používá „rotační vakuová odparka“



Obr. 121.
Destilační přístroj
k určování čistoty bez chlazení.

Destilace

Laboratorní rotační vakuová odparka



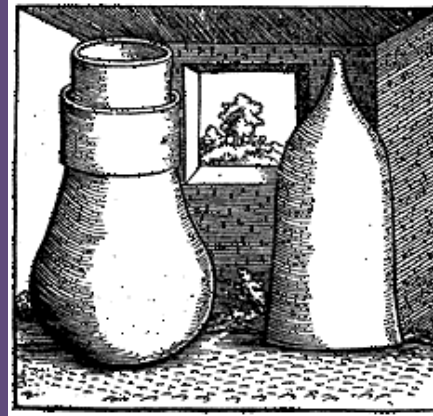
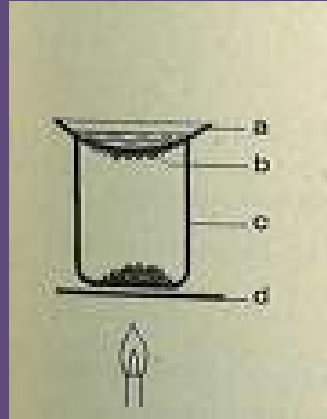
Možnost nastavení :

Teploty
Otáček
Vakua

Součásti:

Chladič
Rotující část
Sběrač destilátu
Vodní chlazení
Olejová pumpa

Sublimace a lyofilizace



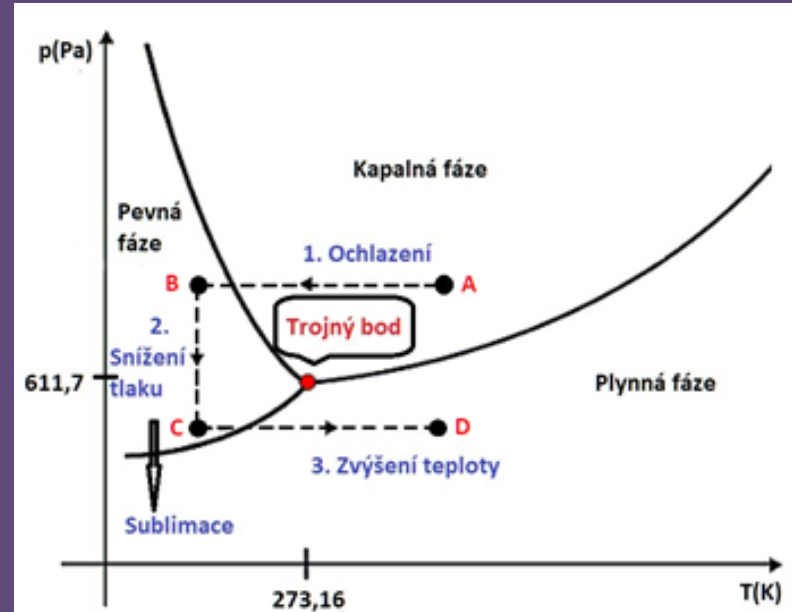
Sublimace

Praktické využití v biologii je zřídka

Lyofilizace

(mrazová sublimace; vymražování)

Praktické využití v biologii je běžné



Extrakce (vytřepávání)

Rozdělovací koeficient

$$P_{ow} = c_o / c_w$$

c_o koncentrace látky v organickém rozpouštědle

c_w koncentrace látky ve vodě

V biologii (toxikologii) je důležitý rozdělovací koeficient mezi *n*-oktanol a vodu (často se uvádí ve formě „log P_{ow} “)

Extrakce (vytřepávání)

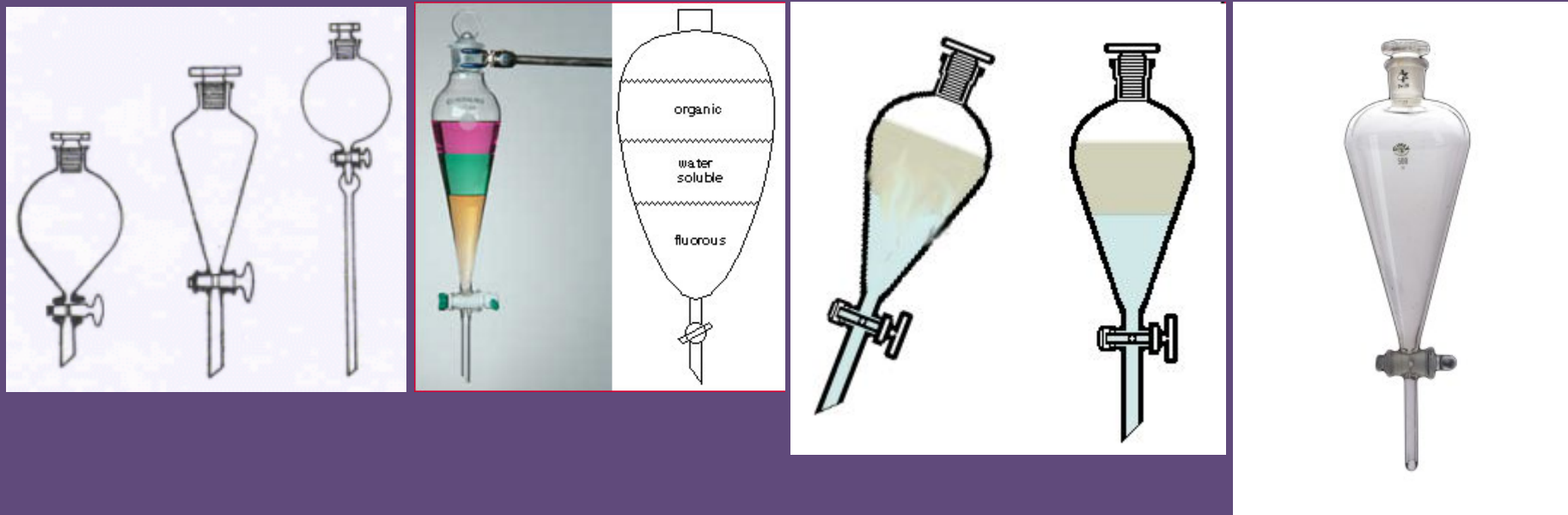
Příklady rozdělovacích koeficientů oktanol/voda

Látka	log P _{ow}	Látka	log P _{ow}
Di-n-octyl phtalate	9,2	Acetic acid	-0,30
DDT	5,7	Acetonitrile	-0,34
Fluoranthene	5,5	Pyridoxine	-0,50
Diclofenac	4,4	Riboflavine	-1,21
Ipubrofen	3,5	Salicylic acid	-1,22
Cocaine	3,01	Tetracycline	-1,3
Benzene	2,1	Leucine	-1,55
Penicillin V	2,09	Amoxycillin	-1,77
Atropine	1,89	Ascorbic acid	-2,15
Benzocaine	1,89	Glucose	-3,3
Vanilin	1,19		
Doxorubicin	0,65		
Fluconazole	0,50		
Caffeine	0,07		

Hodnoty P_{ow} poskytují dobrý odhad toho, jak **je látka distribuována v buňce** mezi lipofilní biomembránou a vodným cytosolem.

Extrakce (vytřepávání)

Prakticky se provádí v dělicích nálevkách



Pravidlo: „podobné rozpouští podobné“
Rozpouštědla se navzájem nemísí (nerozpouští)
Polarita (relativní permitivita ϵ_r)

Extrakce

Základní rozdělení extrakce (převod látky z pevné či kapalné matrice do roztoku)
Termíny spíše z praxe farmaceutů a výrobců všeho, co je BIO

Pevná látka – kapalina

Macerace – výluh za studena v klidu

Digesce – výluh horkým rozpouštědlem v klidu

Perkolace – výluh v protiproudším uspořádání

Kontinuální extrakce – viz soxhlet

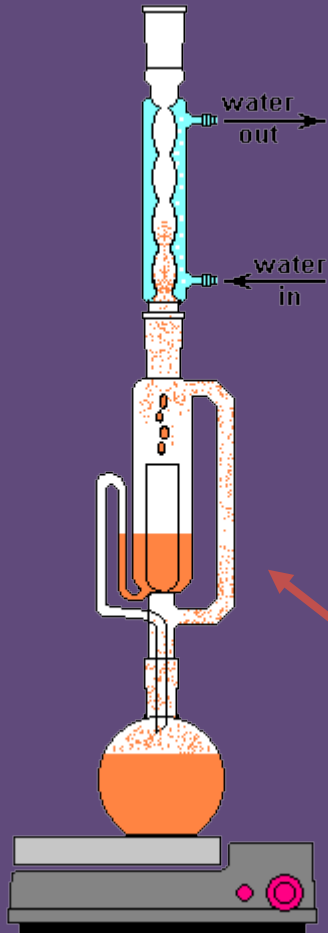
Vytřepávání – extrakce v dělicích nálevkách

Kapalina – kapalina

Perforace – kontinuální extrakce kapalin

Extrakce

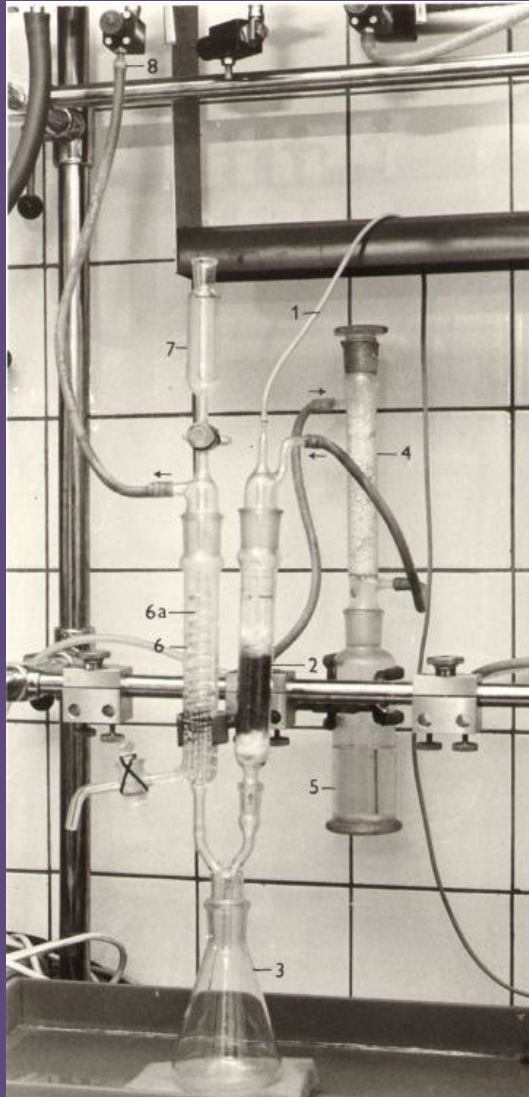
Soxhletův extraktor a (hetero) kontinuální kultivace mikroorganismů



Rozpouštědlo ve spodní baňce se zahříváním odpařuje a kondenzuje uvnitř chladiče. Odtud kape na **extrakční patronu** a postupně zaplňuje soxhlet. Po dosažení hladiny přepadu rozpouštědlo odteče do spodní baňky a soxhlet se plní znovu. Všechny tyto věci probíhají samy, stačí jednoduše počkat dost dlouho a pak rovnou sebrat hotový extrakt, z kterého dále izolujeme požadované látky.

Extrakční patrona, plněná pevným materiálem

Extrakce



Soxhletův extraktor a (hetero) kontinuální kultivace mikroorganismů

Fig. 2 Heterocontinuous cultivation. The apparatus contains:
1 inlet for sterile substrate solution 2 soil sample 3 vessel for eluate collection 4 column with caustic soda
5 bubble-through vessel with NaOH solution 6 adsorption column with NaOH solution and (6a) glass spiral tube ensuring CO₂ retention 7 vessel for dosing NaOH and 8 vacuum pump outlet

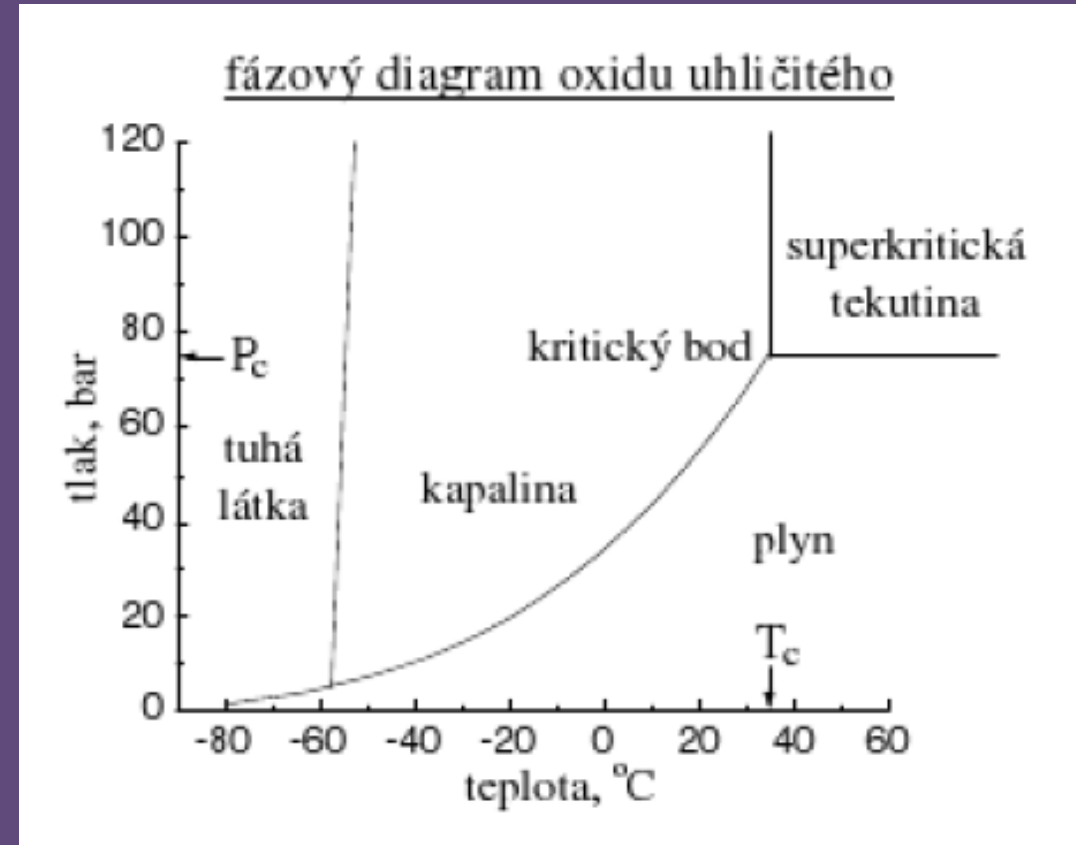
SFE – superkritická fluidní extrakce



Superkritická extrakce je založena na rozpustnosti dané složky v rozpouštědlu v superkritickém stavu. Tekutina v superkritickém stavu (Supercritical Fluid - SCF) je velmi mobilní - schopnost rozpouštění se **přibližuje kapalným rozpouštědlům**, zatímco penetrace do pevné matrice je usnadněna **transportními vlastnostmi blízcími se plynu**.

Nejčastěji se k SFE používá k extrakci oxid uhličitý (CO_2)

SFE – superkritická fluidní extrakce

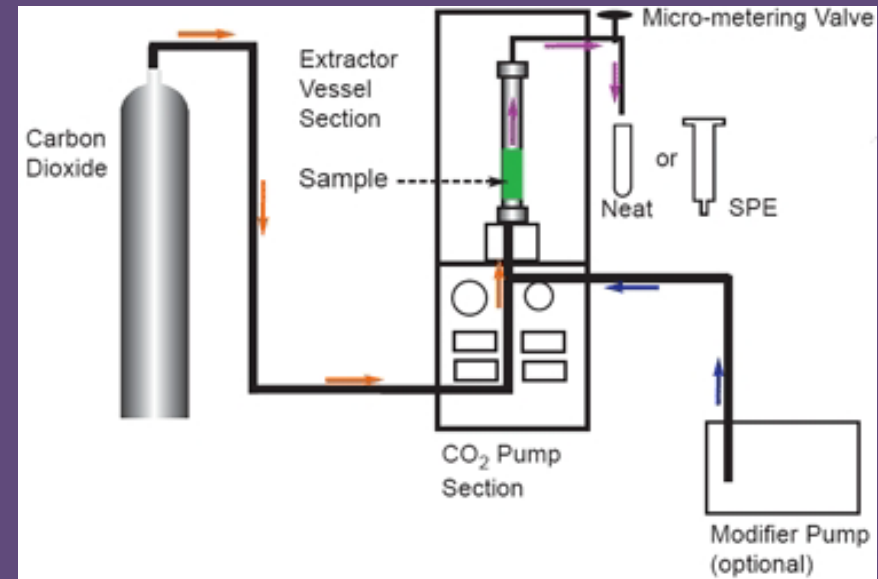


pozn. trojný bod CO₂ leží u tlaku 5,2 atm a teploty – 57 °C. Za tlaku 1 atm přechází CO₂ přímo z pevného skupenství do plynného (sublimuje), za atmosférického tlaku tedy oxid uhličitý neexistuje v kapalném skupenství

SFE – superkritická fluidní extrakce

příklady použití v potravinářství:
extrakce esenciálních olejů,
odstraňování tuků z ořechů,
odstraňuje
se i tuk z bramborových lupínků,
díky použití oxidu uhličitého se
obsah tuku sníží o polovinu bez
ztráty chuti
extrakce kofeinu

ostatní
extrakce pesticidů a insekticidů,
terpenů, alkaloidů, lipidů



Chromatografie

Podstatou je rozdělování složek směsi dávkovaného vzorku mezi dvěma fázemi

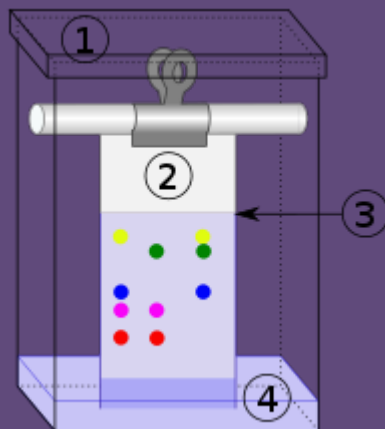
Stacionární fáze je nepohyblivá (papír, silikagel, modifikovaná celulóza, polymerní částice)

Mobilní fáze je pohyblivá (kapalina – voda, pufr, organická rozpouštědla, plyn)

Různé složky vzorku se více či méně ochotně poutají ke stacionární fázi

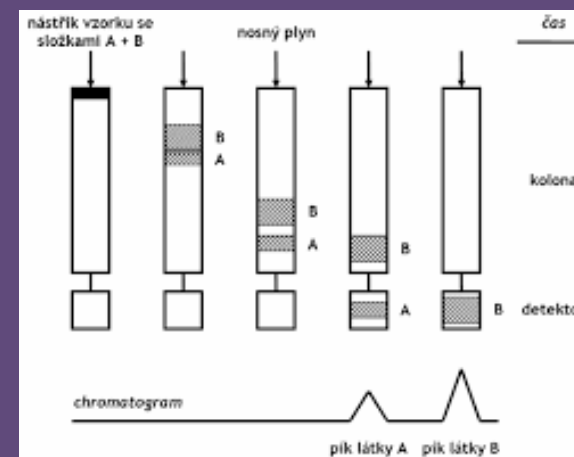
Složky, které se poutají více, se pohybují pomaleji, složky, které se poutají méně, se pohybují rychleji

Historická metoda, avšak v současné době je dovedena téměř k dokonalosti



Planární uspořádání (TLC, PC)

Kolonové uspořádání (LC, GC)
(HPLC a další)



Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, necht' mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)