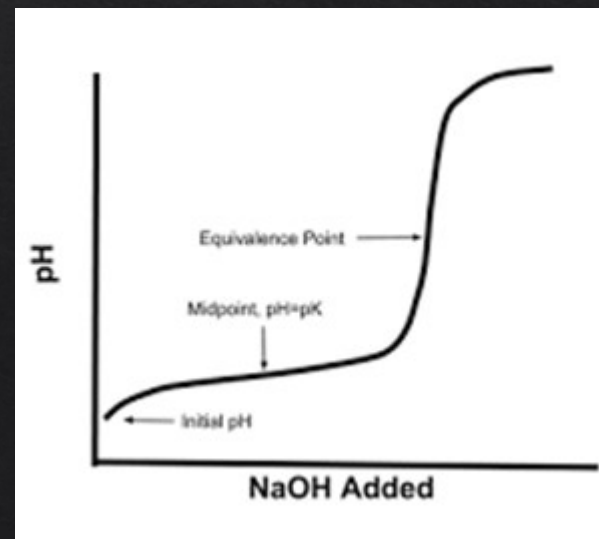
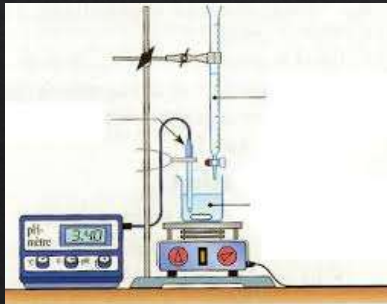
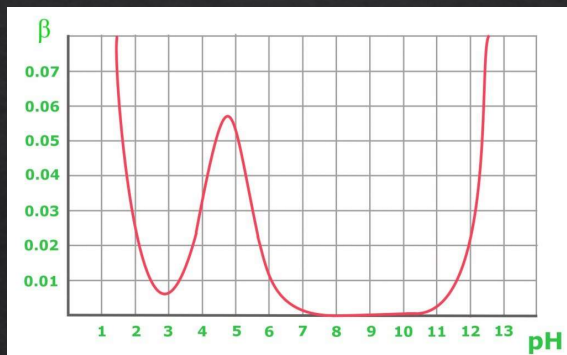


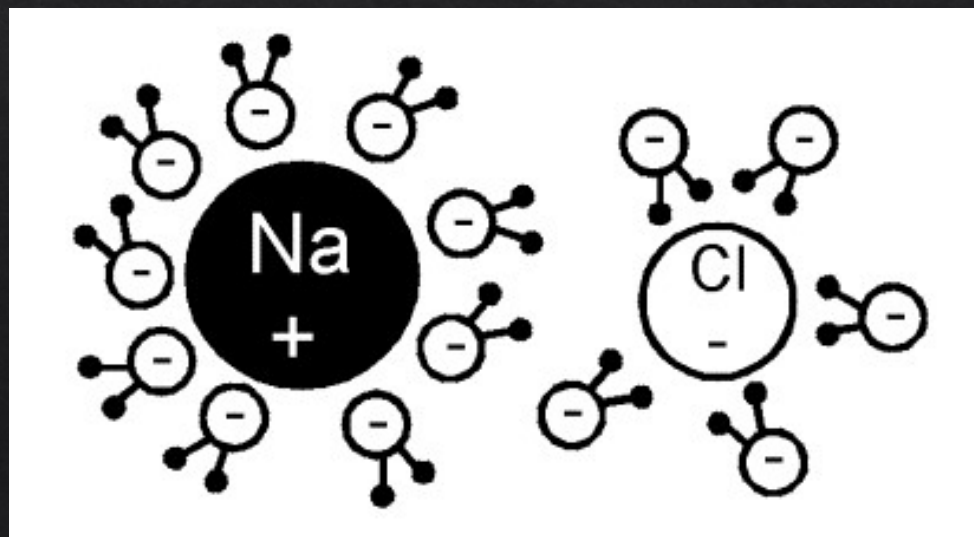
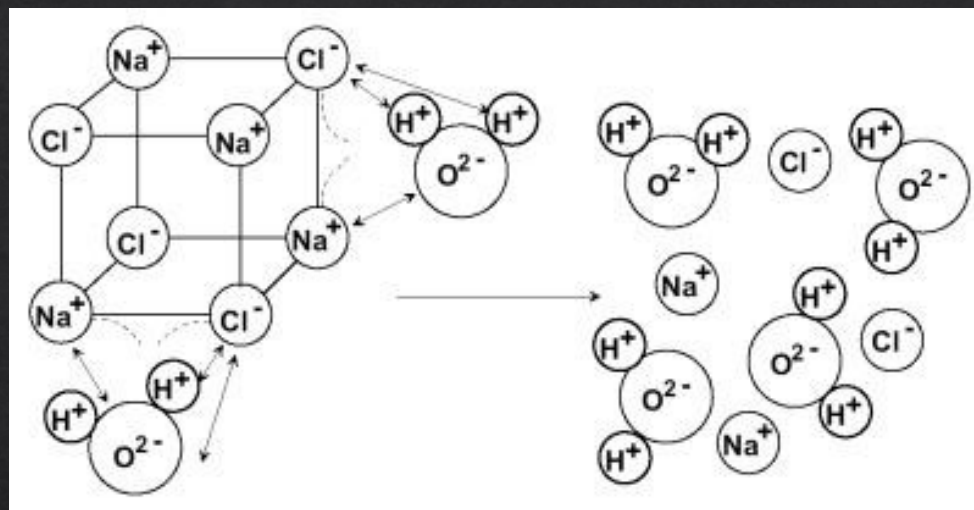
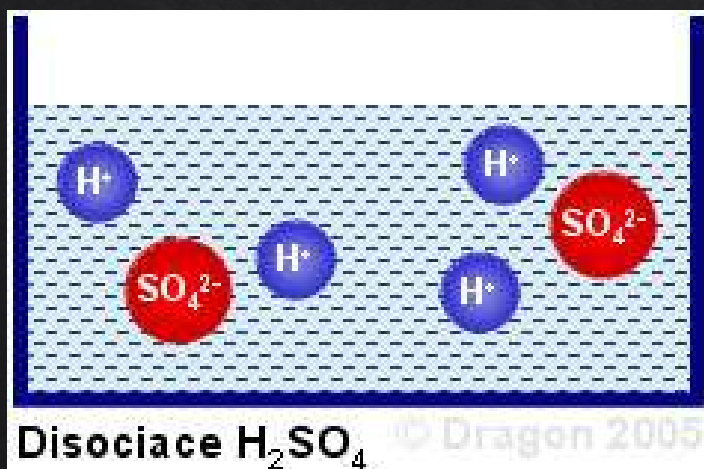
***Užitečné výpočty: pH, pufry, něco o rozpustnosti
a v tom nenápadně zařazená **tklivá historie o rozpůlení dcery**
hostinské na 2 (slovy dva) úplně stejné díly***



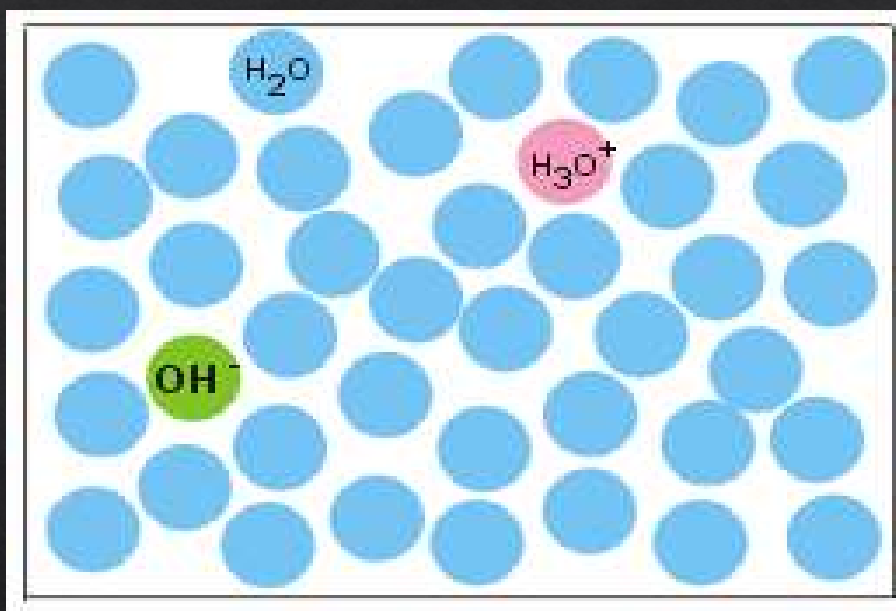
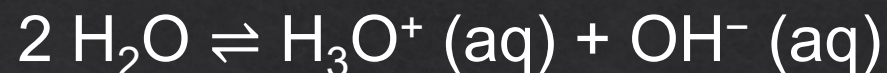
Dissociace ve vodných roztocích elektrolytů

Disociace je děj, při kterém dochází k štěpení komplexů, molekul nebo solí na menší molekuly, **ionty** nebo radikály. Tento proces je často vratný.

Charakterizuje jej tzv. **dissociační konstanta**



Připomínka: voda sama podléhá částečné disociaci (rozpadu).
Asi **1** molekula z **550 milionů** molekul vody je rozštěpena na ionty.
Proto destilovaná voda nevede elektrický proud.



Iontový součin vody: $K_a [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$

Iontový součin vody: $K_w = 10^{-14}$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

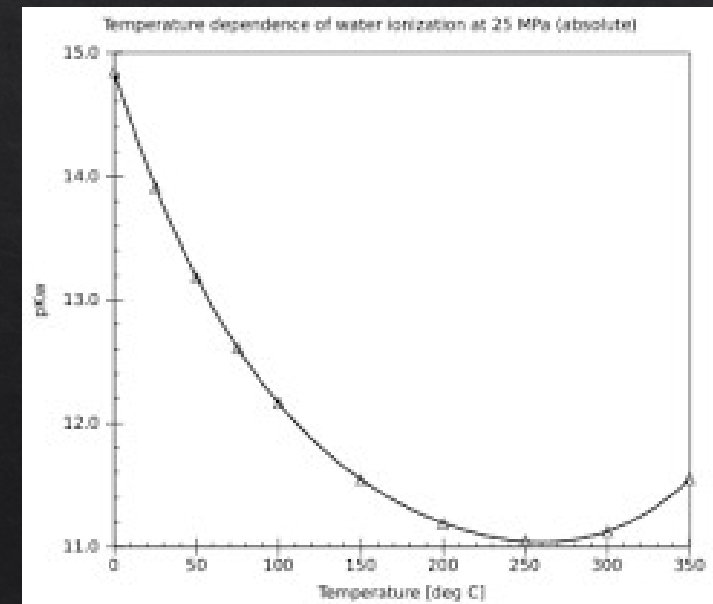
Iontový součin vody

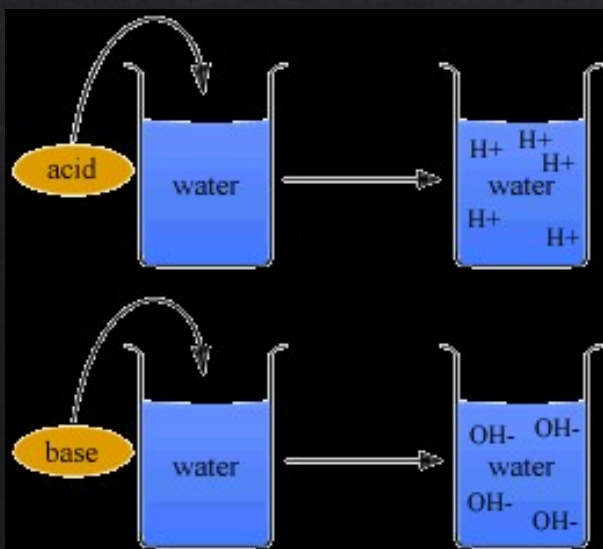
Hodnota K_w je citlivá jak k teplotě, tak i k tlaku a mění se s nárůstem obou veličin.

Pro běžné teploty se běžně bere $pK_w = 14$
ale přesně bylo změřeno:



Teplota (°C)	pK_w
0	14,9435
20	14,1669
30	13,8330
40	13,5348
60	13,0171
250	~ 11,0

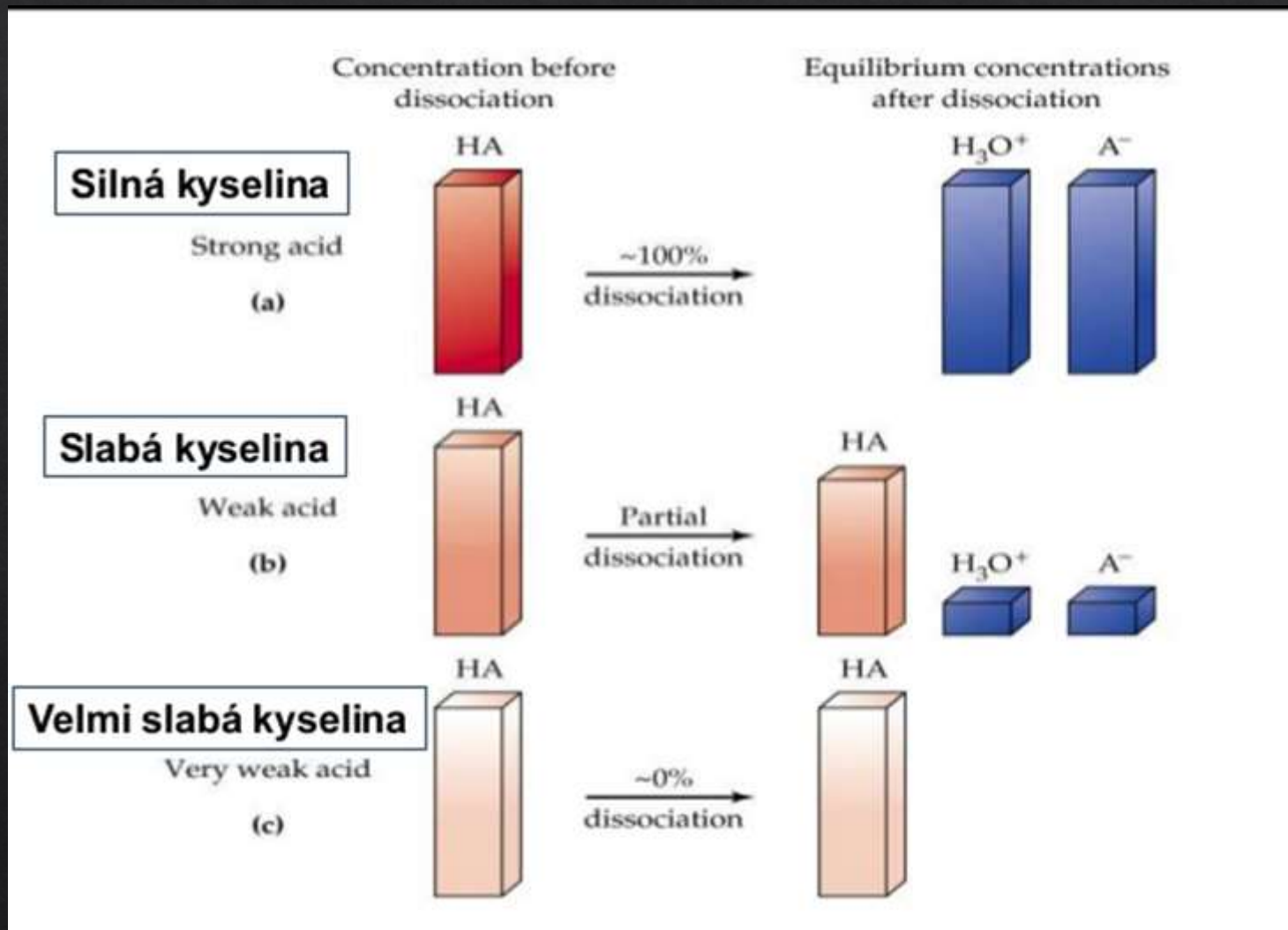




Stupnici pH zavedl v roce 1909 dánský biochemik Søren Peder Lauritz Sørensen

Přídavek kyseliny či báze do vody má za následek změnu pH : $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

Jednosytná kyselina HA disociuje ve vodě podle rovnice:



Pro přesná měření hodnot pH vodných roztoků se v současné době používá prakticky výlučně potenciometrie s využitím skleněné elektrody jako měrného členu. Podstatou uvedené metody je velmi přesné měření elektrického potenciálu mezi měrnou (skleněnou) a referenční elektrodou.

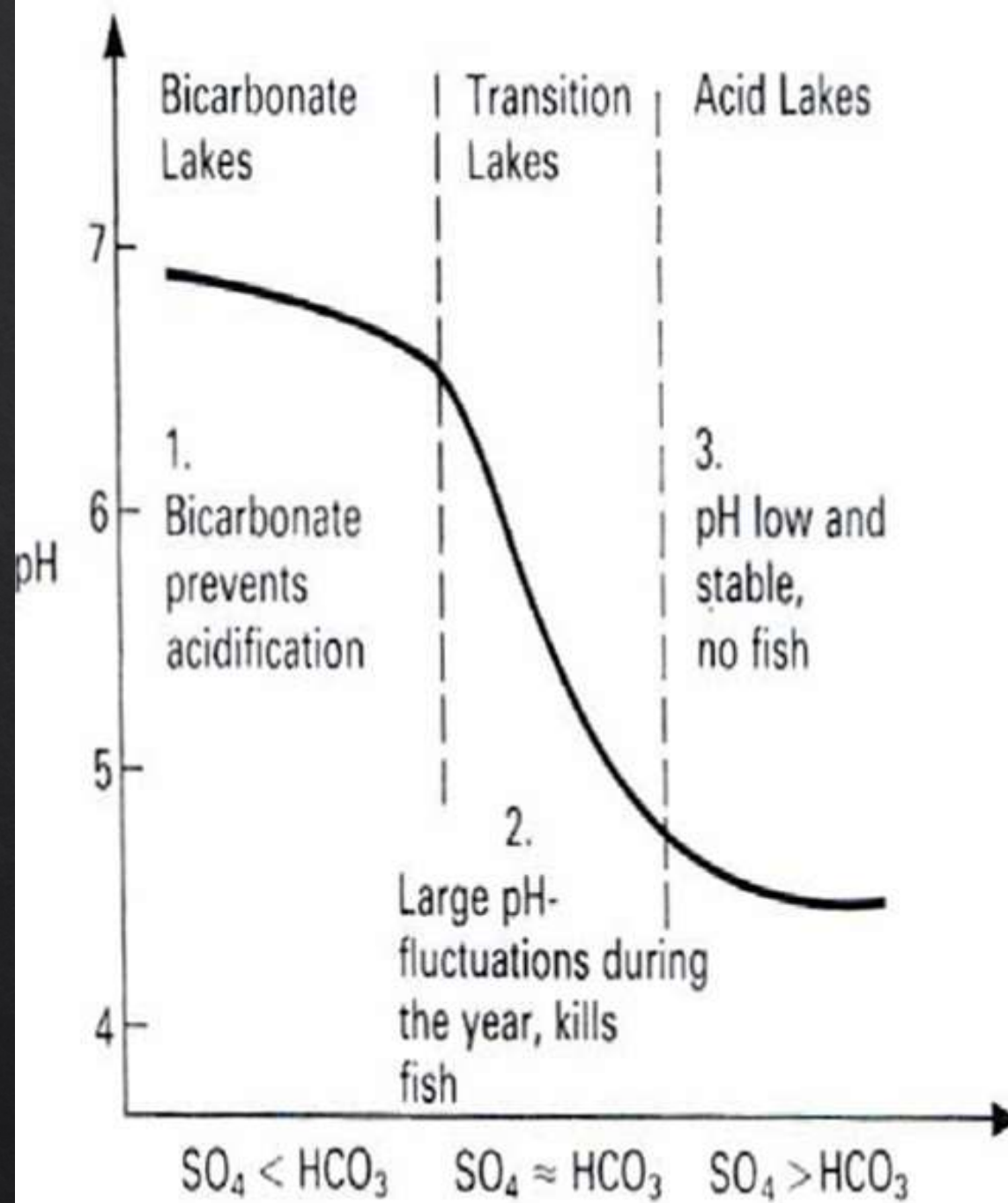
Teoreticky platí, že změna pH o jeden řád (např. z pH 6 na pH 7) vyvolá změnu potenciálu skleněné elektrody o 59 mV.

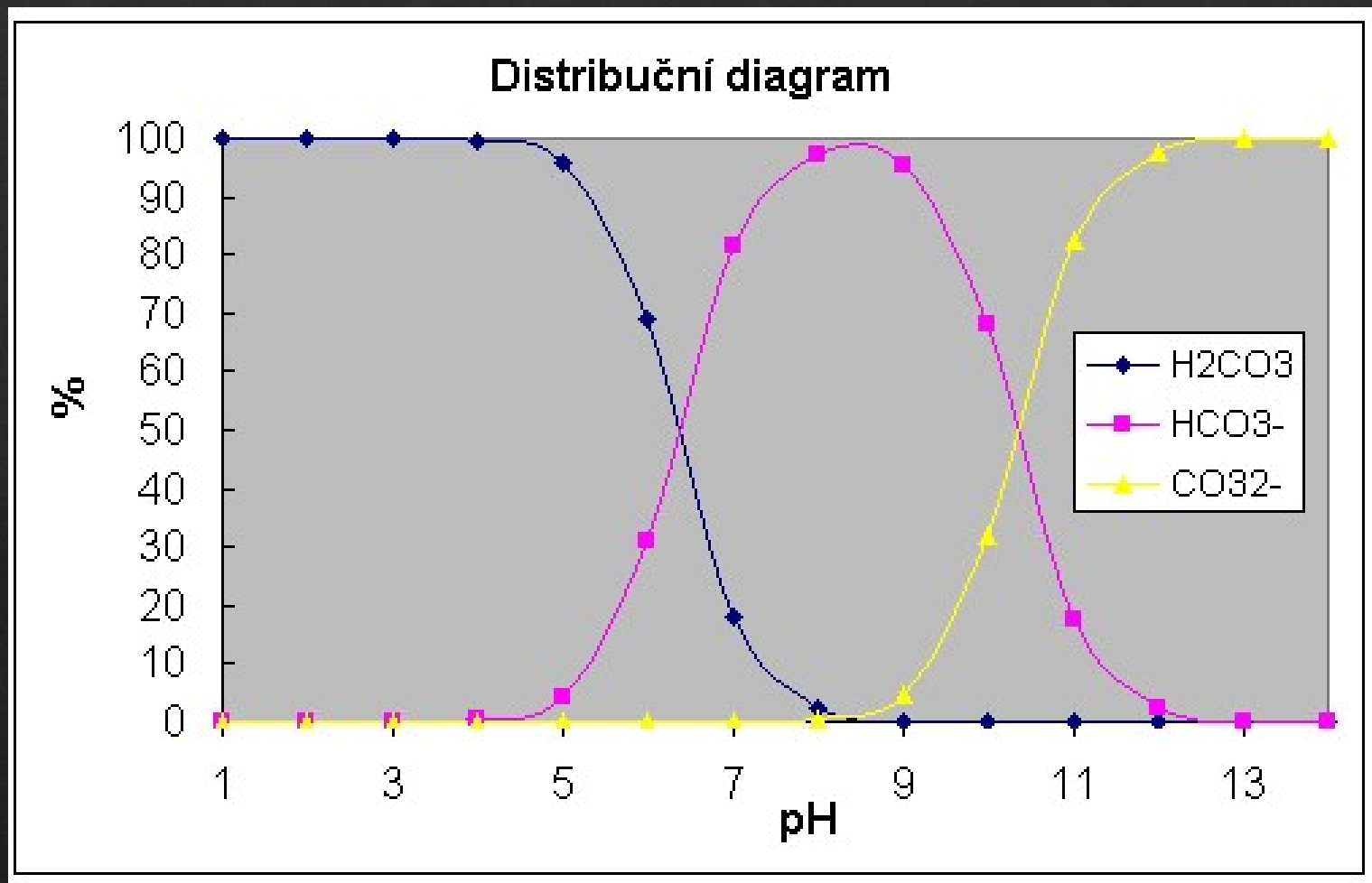


Jednoduché pH metry lze opatřit i v prodejnách pro akvaristy

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

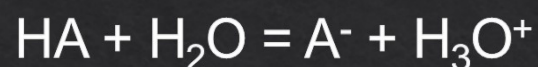
Søren Peder Lauritz Sørensen (9. ledna 1868,
Havrebjerg - 12. února 1939, Kodaň)





Vodné roztoky elektrolytů

Jednosytná kyselina HA disociuje ve vodě podle rovnice:



Rovnici charakterisuje rovnovážná konstanta K_A

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

V případě silné kyseliny je nedisociovaný podíl kyseliny (ve jmenovateli zlomku) zanedbatelný, tedy platí

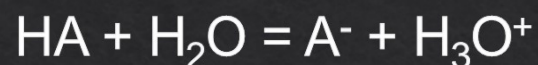
$$\text{pH} = -\log c_A$$

(např. $\text{pH } 1\text{M HCL} = 0,00$; $\text{pH } 0,5\text{ M HCL} = -\log (0,5) = 0,30$)

Hodnoty pH se standardně udávají na dvě desetinná místa!

Vodné roztoky elektrolytů

Jednosytná kyselina HA disociuje ve vodě podle rovnice:



Rovnici charakterisuje rovnovážná konstanta K_A

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

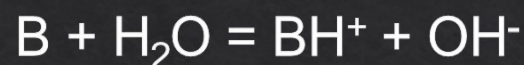
Je-li K_A **mnohem menší než 1**, jde o tzv. slabou kyselinu
a pro její roztoky lze odvodit vztah

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c$$

Kde c je celková koncentrace kyseliny (tj. $[\text{HA}] + [\text{A}^-]$)

Vodné roztoky elektrolytů

Jednosytná báze B disociuje ve vodě podle rovnice:



Rovnici charakterisuje rovnovážná konstanta K_B

$$K_B = [BH^+].[OH^-]/[B]$$

Analogicky lze odvodit vztah pro pH zředěných roztoků slabých bází

$$pH \approx pK_w - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \log c$$

Kde c je celková koncentrace báze a pK_w je iontový součin vody

Vodné roztoky elektrolytů

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \log c ; \text{pH} \approx \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log c$$

Proč vlnovka ($\approx$) ?

Roztok elektrolytů je z makroskopického hlediska vždy elektroneutrální, tedy obsahuje stejné množství kladných a záporných nábojů:

$$\sum c_i z_i = 0$$

Při té příležitosti ukažme ještě jeden dále užitečný vztah pro iontovou sílu (I)

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Vodné roztoky elektrolytů

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \log c ; \text{pH} \approx \text{pK}_w - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log c$$

Proč vlnovka ($\approx$) ?

V reálných roztocích dochází k vzájemnému ovlivňování složek systému. Jejich účinnost pak nelze vyjadřovat koncentrací jako u roztoků ideálních (nekonečně zředěných), nýbrž aktivitou. Vzájemný vztah **aktivity** a **koncentrace** určuje **aktivitní koeficient**. Pro aktivitu i-tého druhu iontů a_i platí

$$a_i = c_{i,\text{rel}} \gamma_i$$

kde $c_{i,\text{rel}}$ je relativní koncentrace i-tého druhu iontů a γ_i je jeho aktivitní koeficient.

Aktivitní koeficient daného druhu iontů je experimentálně nedostupný.

Debye – Hückelův limitní zákon: $\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{I}$

Konstanta A má pro vodné roztoky při teplotě 25° C hodnotu 0,509 (mol dm⁻³)^{-1/2}.

Příklady disociačních konstant slabých kyselin a bází:

Kyselina	pK_A	Báze	pK_B
kyanatá	3,45	piperidin	2,877
mravenčí	3,75	ethylamin	3,35
octová	4,76	amoniak	4,75
benzoová	4,20	hydroxylamin	8,04
molybdenová	6,00	pyridin	8,77
uhličitá	6,37	anilin	9,13
dusná	7,21	fosfin	13,00
chlorná	7,53		
cíničitá	9,40		
trihydrogenzlatitá	13,30		

Výpočet pH slabé kyseliny

Jaké je pH 0.1 M kyseliny octové ($K_A = 1.8 \times 10^{-5}$)

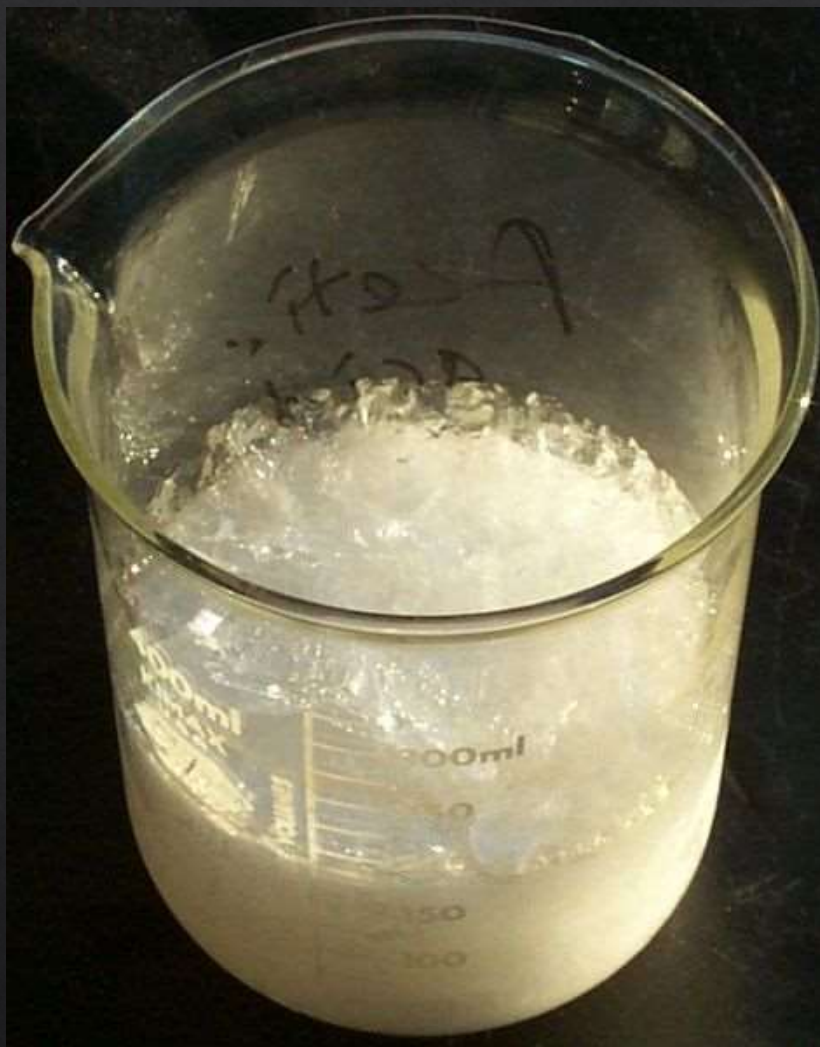
$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \log c$$

Logaritmováním konstanty dojdeme k $\text{p}K_A = 4.74$

$$\text{Potom } \text{pH} = \frac{1}{2} (4.74) - \frac{1}{2} (-1) = 2.37 + 0.5$$

$$\text{pH} = 2.87 \text{ (vypočtené)}$$

$$\text{pH} = 2.88 \text{ (změřené)}$$



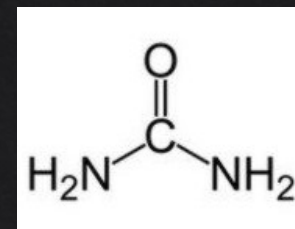
„Ledová“ kyselina octová

bod tání cca 16,7 °C

Krátce o pH*

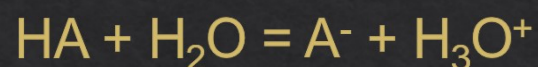
Takto se označuje
pH v „nevodném“
prostředí (v organických
rozpouštědlech)

pH nebo pH* ? 6M močovina (preparace proteinů)



Vodné roztoky elektrolytů

Co způsobí přidavek **silné kyseliny** do roztoku **slabé kyseliny** (HA) :



Rovnici charakterisuje rovnovážná konstanta K_A

$$K_A = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

Přidáme-li silnou kyseliny (**HAS**) do roztoku:



Koncentrace kationtů vzroste a poruší se rovnováha daná rovnovážnou konstantou K_A ; část aniontů A^- se musí sloučit s přítomnými oxoniovými kationty a vytvořit další molekuly **HA**.

Vodné roztoky elektrolytů

Důsledek:

Slabé kyseliny jsou v kyselém prostředí nepatrně disociovány, v zásaditém prostředí silně.

Slabé báze jsou v zásaditém prostředí slabě disociovány, v kyselém prostředí silně.

(použití např. při izolaci alkaloidů či jiných bazických látek z přírodního materiálu)

Pufry (tlumivé roztoky, /buffers/)

Roztoky, které udržují přibližně stejné pH v případě přidavku malého množství kyseliny nebo báze se nazývají pufry.

Příklad - krev, udržuje stále pH cca 7,4

Pufry jsou obvykle směsi slabých kyselin a jejich solí, nebo směsi slabých bazí a jejich solí.

(kyselina octová + octan sodný)

(hydroxid amonný + chlorid amonný neboli salmiak)



Hasičský vůz vyjíždějící z centrály v Legerově ulici směr Viničná

Udržování stabilního pH: pufry

Roztoku, který nemění pH po přísadě louhu anebo kyseliny, přísluší ústojný (regulační) účinek a takové roztoky se nazývají *ústojné*, tlumivé, též regulátory, popřípadě méně hezky nárazníky (pufry).

Water

1.00 L water + 0.010 mol OH^-



1.00 L water



1.00 L water + 0.010 mol H_3O^+



pH



Buffer solution

1.00 L buffer + 0.010 mol OH^-

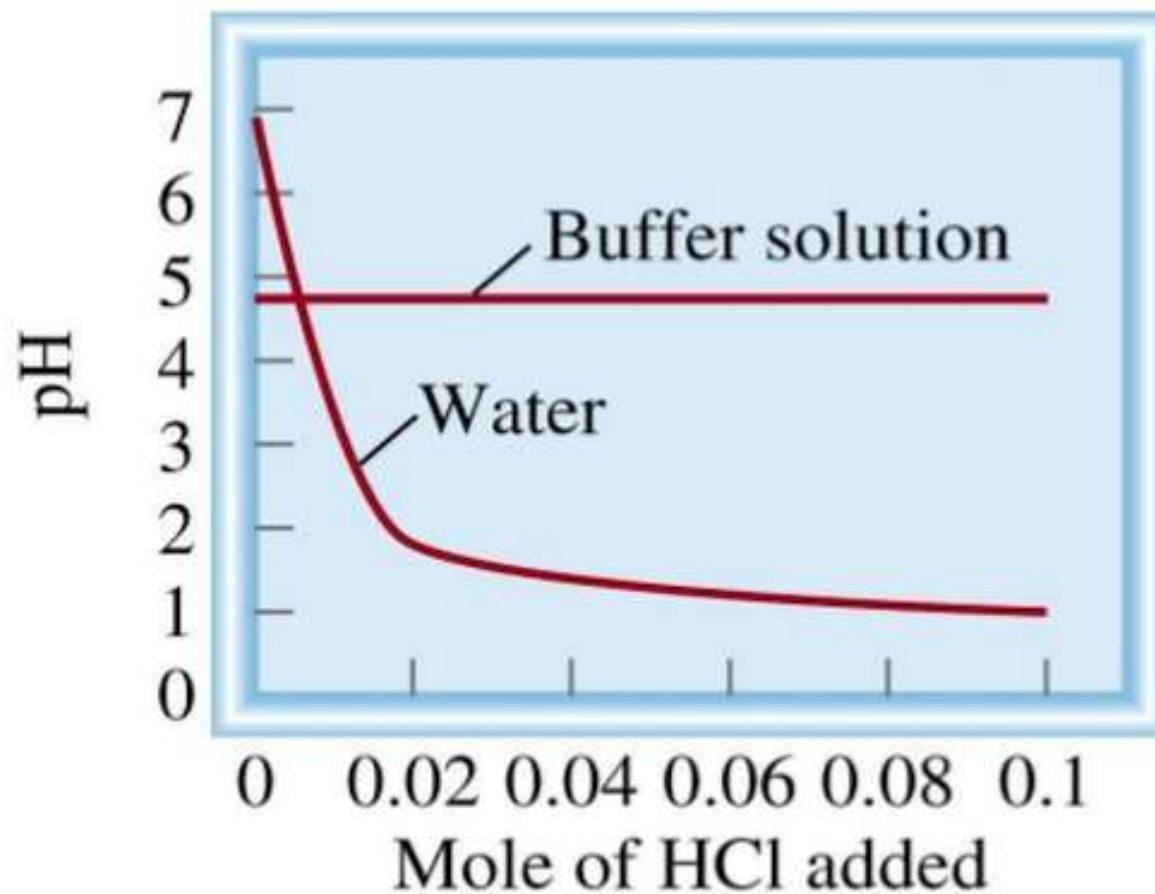
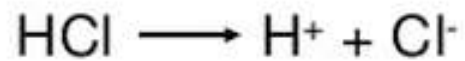


1.00 L buffer



1.00 L buffer + 0.010 mol H_3O^+





Účel a účinek pufrů: udržování přibližně stálého pH

Výpočet pH pufrů

Na základě předchozího výkladu je možné odvodit tzv. **Henderson-Hasselbachovu rovnici**:

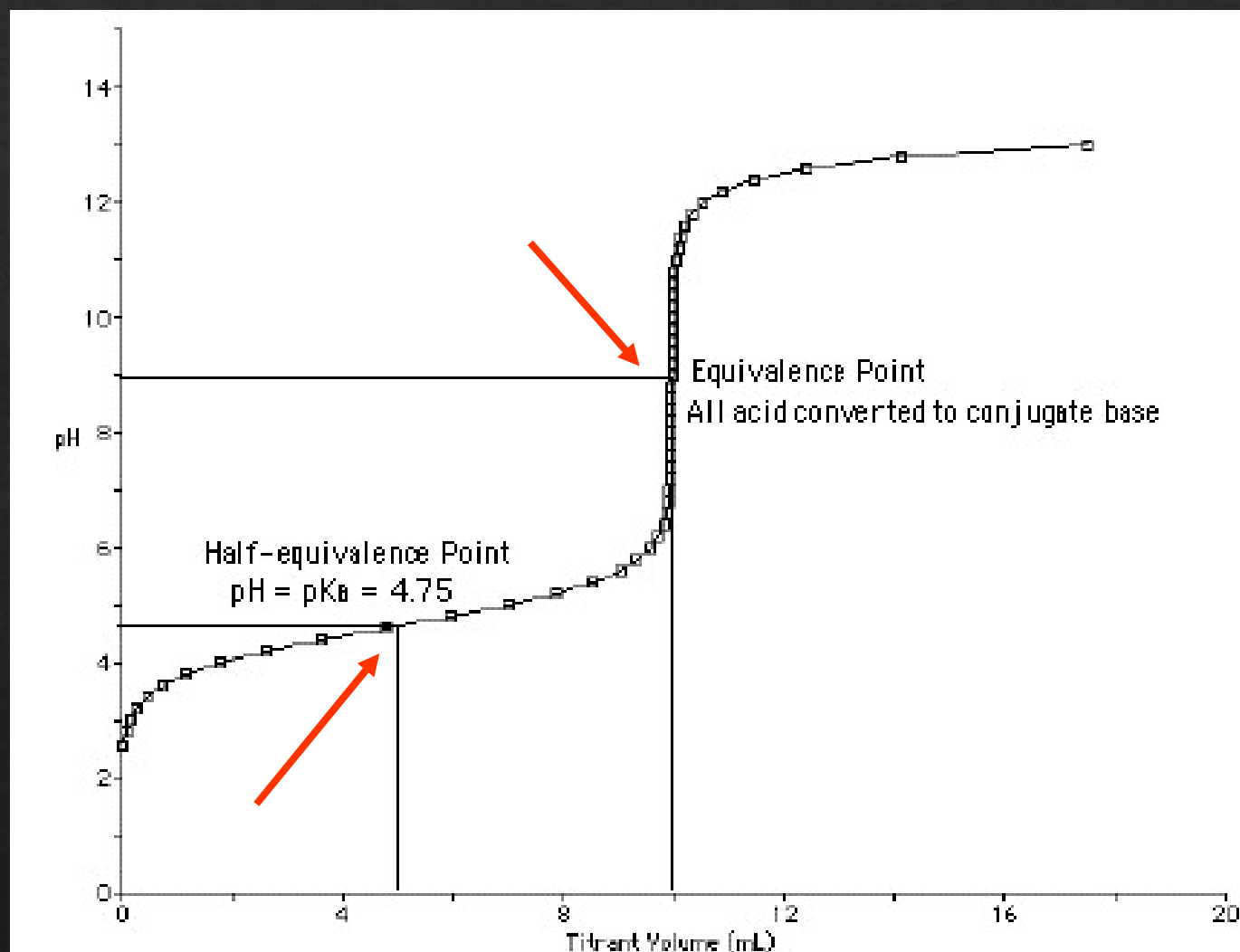
$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log ([A^-]/[HA]), \text{ neboli}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

Pufry jsou nejúčinnější v oblasti $\text{pH} \approx \text{pK}_A$

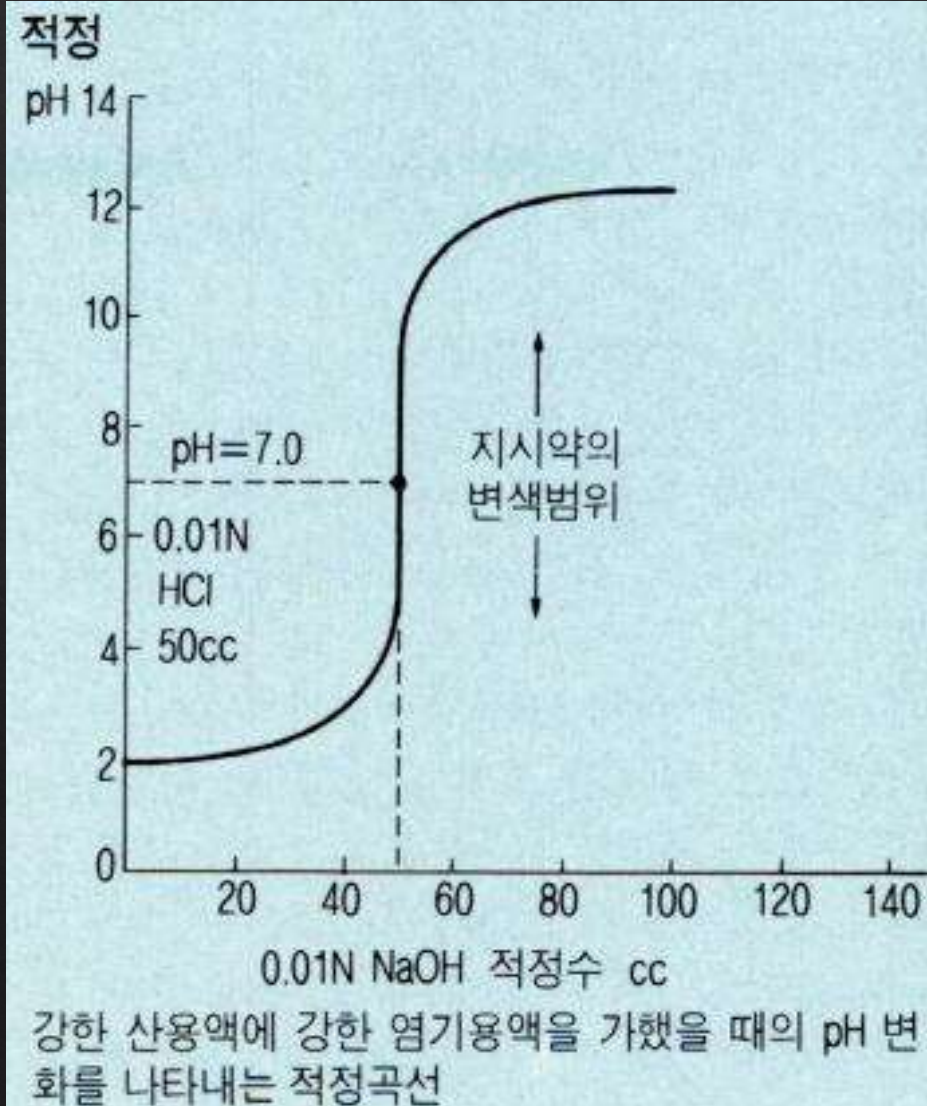
(Praktická připomínka: pK_A je pH, při kterém je kyselina z poloviny disociována, prakticky se zjistí titrací kyseliny hydroxidem)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$



Průběh pH při přidávání louhu do kyseliny

Titration: metody klasické kvantitativní analýzy



ukázka průběhu titrační křivky

<http://www.wwnorton.com/college/chemistry/chemconnections/Rain/pages/titr.html>

[phosphoric.wmv](#)

Průběh titrace kyseliny fosforečné (phosphoric.wmv)

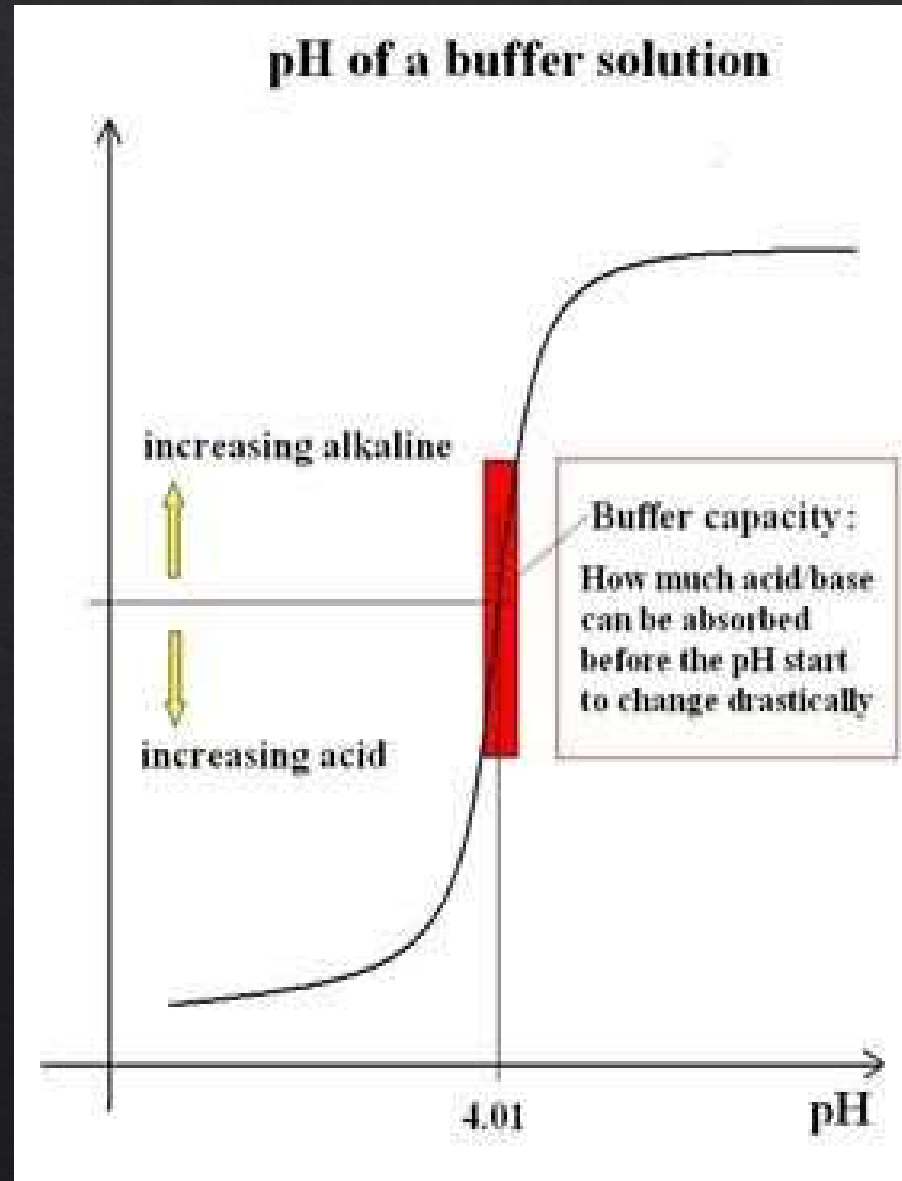
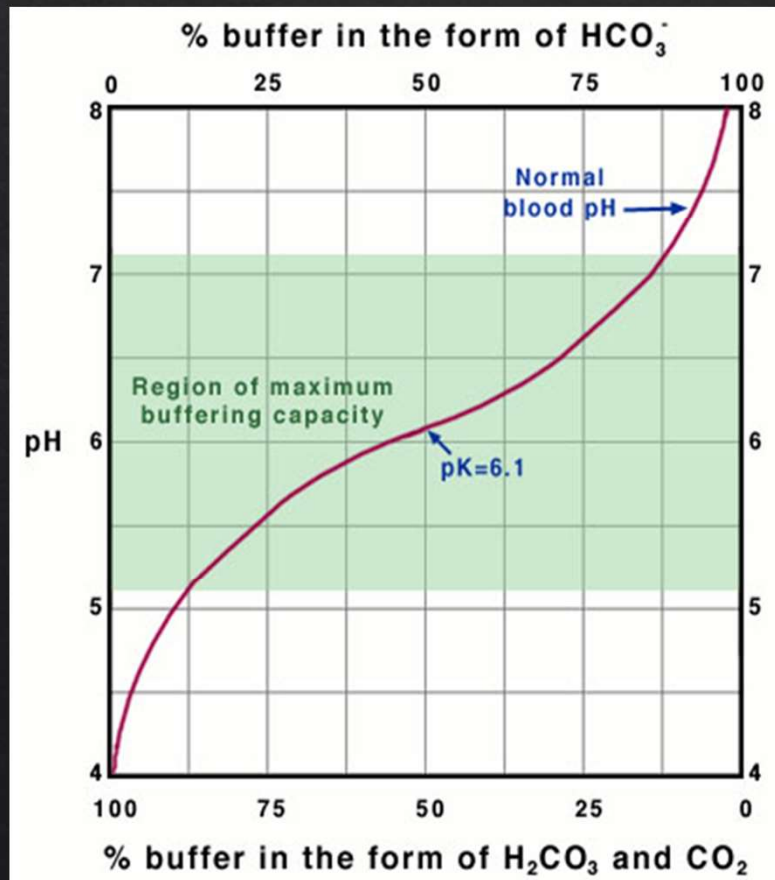
Pufrační kapacita

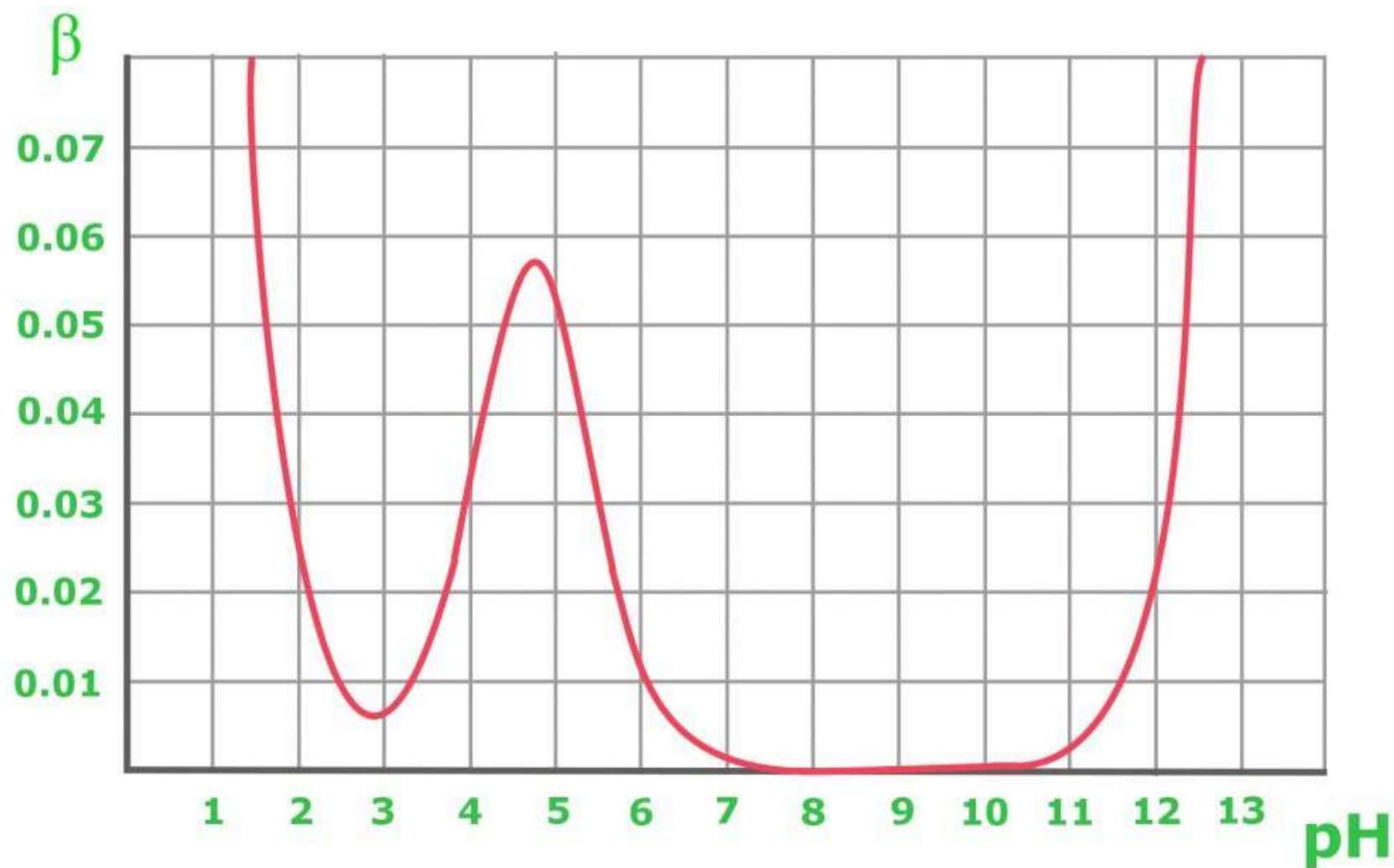
Účinnost pufru je charakterizována tzv. **pufrační kapacitou β** , která udává, jak je nutno změnit koncentraci silné kyseliny nebo zásady v roztoku, aby se uskutečnila určitá změna pH. Pro kyselý pufr:

$$\beta = \frac{d [\text{báze}]}{d [\text{pH}]}$$

Čím více báze je třeba přidat, tím lepší je pufr.

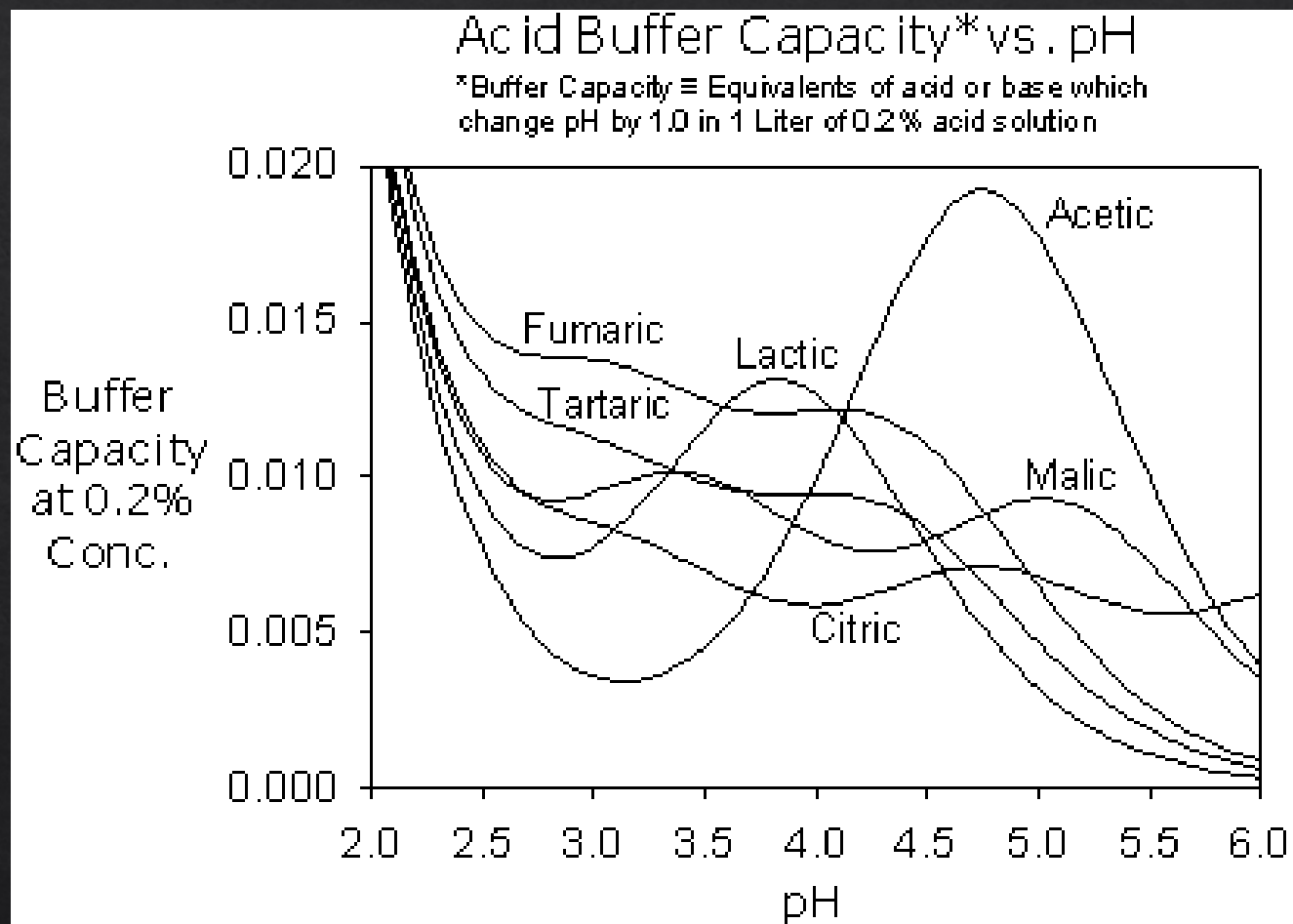
Pufry udržují stálé pH; pufrční kapacita vyjadřuje schopnost pufru „udržovat“ určené pH při jeho výkyvech





Příklad průběhu pufrační kapacity na pH

Příklady pufracích kapacit



Henderson Lawrence Joseph (1879–1942) – *americký lékař, od r. 1919 profesor lékařské chemie na Harvardu. Sestavil nomogramy pro výpočet pH krve, objasnil mechanismus acidobazické rovnováhy v živé hmotě (fyziologické pufry). Pro výpočet pH krve aplikoval Guldbergův-Waageův zákon, vzniklou rovnici pak převedl K. Hasselbalch do dnes běžného logaritmického tvaru. Viz H.-Hasselbalchova rovnice*

Hasselbalch Karl Albert (1874–1962) – *dánský lékař a biochemik. Byl jedním z průkopníků pochopení acidobazické rovnováhy, spolu s Ch. Bohrem popsal vztah mezi parciálním tlakem oxidu uhličitého a vazbou kyslíku na hemoglobin. Hendersonovu rovnici pro rovnováhu složek bikarbonátového pufru převedl do logaritmického tvaru vhodného pro jednoduchý výpočet pH. Viz Hendersonova-H. rovnice*

Příklady barevných změn indikátorů:



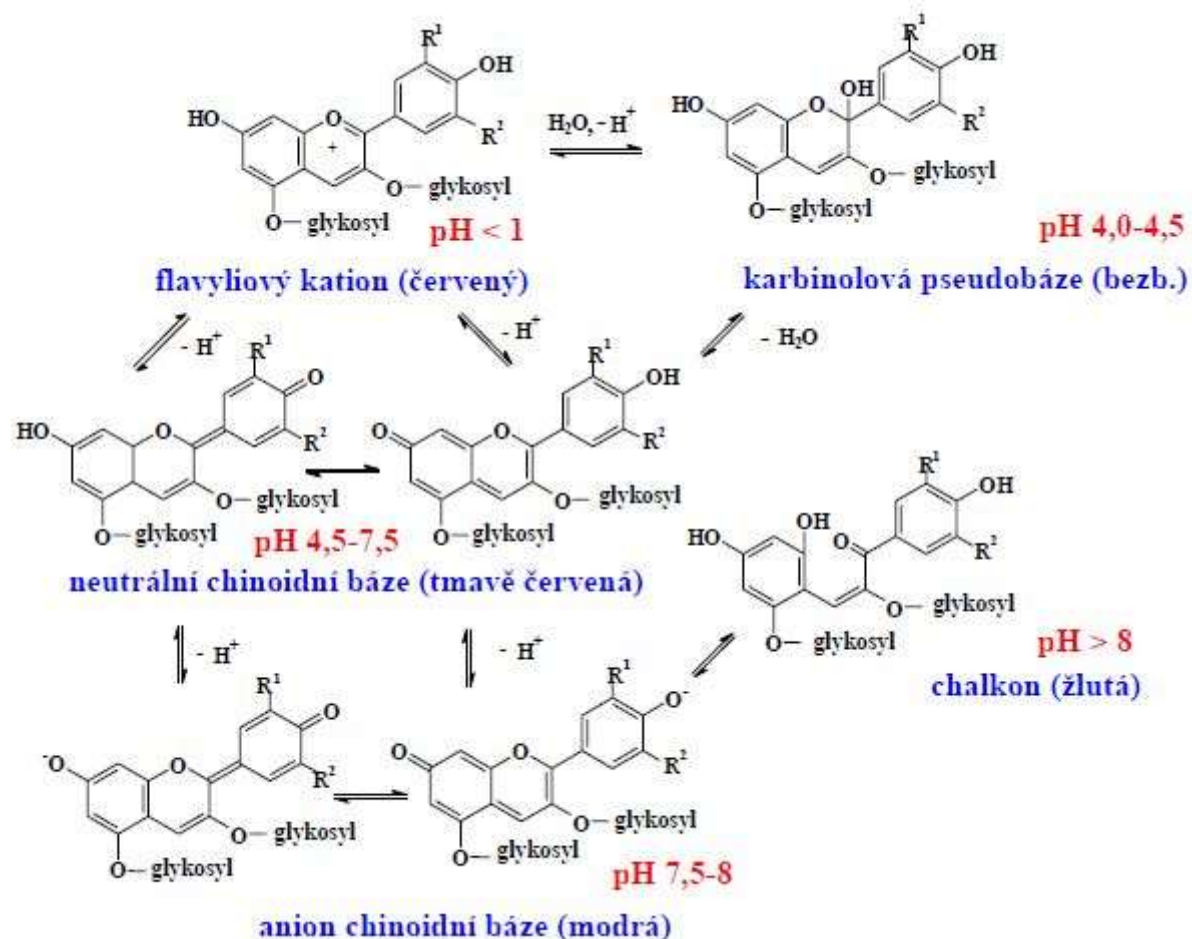
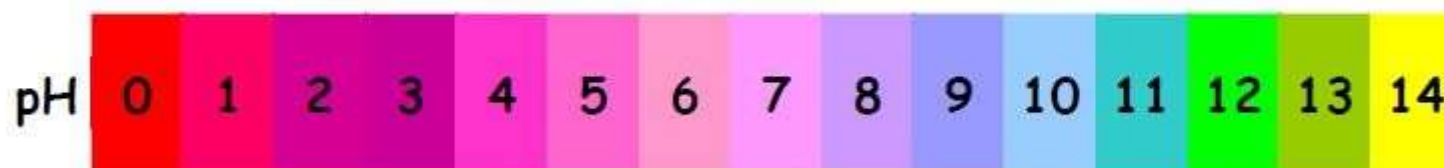
HCl



NaOH

methylořanž / methylčerveň / lakmus / bromthymolová modř / fenolftalein

Indikátor z červeného zelí



Výpočet pH pufrů – příklad 1

Jaké je pH roztoku, obsahujícího **0.50 M** kyselinu octovou a **0.80 M** octan sodný? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5} .

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

$$\text{p}K_A = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

$$[\text{báze}] = 0.80 \text{ M} \quad [\text{kyseliny}] = 0.50 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log (0.8/0.5) = 4.94$$

Výpočet pH pufrů – příklad 2

Jak se změní pH 1 litru roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.50 M octan sodný, přidáme-li doň 0.010 molů HCl? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5}

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

A. Hodnota pH před přidáním HCl:

$$\text{p}K_A = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

$$[\text{báze}] = 0.50 \text{ M} \quad [\text{kyseliny}] = 0.50 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log (0.5/0.5) = 4.74$$

Výpočet pH pufrů – příklad 2

Jak se změní pH 1 litru roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.50 M octan sodný, přidáme-li doň 0.010 molů HCl? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5}

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

B. Hodnota pH po přidavku HCl:

Předně poklesne koncentrace A^- (část se sloučí s protony na kyselinu octovou):

$$[A^-] = 0.50 \text{ M} - 0.01 \text{ M} = 0.49 \text{ M}$$

Výpočet pH pufrů – příklad 2

Jak se změní pH 1 litru roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.50 M octan sodný, přidáme-li doň 0.010 molů HCl? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5}

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

C. Hodnota pH po přidavku HCl:

Zvýší se tudíž koncentrace kyseliny octové o stejnou hodnotu:

$$[\text{kyseliny}] = 0.50 \text{ M} + 0.01 \text{ M} = 0.51 \text{ M}$$

Výpočet pH pufrů – příklad 2

Jak se změní pH 1 litru roztoku, obsahujícího 0.50 M kyselinu octovou a 0.50 M octan sodný, přidáme-li doň 0.010 molů HCl? Hodnota K_A octové kyseliny je 1.8×10^{-5}

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

D. Hodnota pH po přidavku HCl:

$$\text{pH (finální)} = 4.74 + \log (0.49/0.51) = 4.72$$

$$\text{pH (výchozí)} = 4.74$$

Tedy pH se sníží o dvě setiny.

Výpočet pH pufrů – příklad 3

Jaký poměr mravečnanu sodného a kyseliny mravenčí je nutný pro přípravu pufru o pH 3.85?
Hodnota K_A pro kyselinu mravenčí je 1.8×10^{-4} .

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

Nejprve opět spočteme hodnotu $\text{p}K_A$

Logaritmováním vyjde 3.74

Dosazením do Henderson-Hasselbachovy rovnice vyjde

$$3.85 = 3.74 + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

Výpočet pH pufrů – příklad 3

Jaký poměr mravečnanu sodného a kyseliny mravenčí je nutný pro přípravu pufru o pH 3.85? Hodnota K_A pro kyselinu mravenčí je 1.8×10^{-4} .

$$3.85 = 3.74 + \log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}])$$

$$\log ([\text{báze}]/[\text{kyseliny}]) = 0.11$$

$$[\text{báze}]/[\text{kyseliny}] = 1.3$$

Koncentrace sodné soli kyseliny mravenčí tedy musí být **1.3 x větší**, než kyseliny mravenčí:
Např. 0.10 M HCOOH + 0.13 M HCOONa

Příklady pufrů

Pufry jsou obvykle směsi slabých kyselin a jejich solí, nebo směsi slabých bazí a jejich solí.

Nejpoužívanější pufry v biologii jsou acetátový, fosfátový, citrátový, a dále pufry komerčně připravované ze složitějších organických látek, popř. jejich směsí (tris).

Příklad:

tris(hydroxymethyl)aminometan.HCl; Tris.HCl; $pK_A = 8.1$
Má použití v rozmezí pH 7 až 9.

Další příklady: HEPES, PIPES, ...

Příklad návodu na přípravu pufru

Citric acid-phosphate buffer

Make up 0.1M citric acid and 0.2M phosphate solutions
then mix as follows:

Citric acid-phosphate buffers		
pH	0.2M Na₂HPO₄ /ml	0.1M Citric Acid /ml
3.0	20.55	79.45
4.0	38.55	61.45
5.0	51.50	48.50
6.0	63.15	36.85
7.0	82.35	17.65
8.0	97.25	2.75

Příklady pufrů

Pro každou oblast pH je možné připravit vhodný pufr.
Tzv. **univerzální pufr** pufruje v celé oblasti pH (reálně 1-12)

Složení pufru **Britton-Robinson** (používá se občas v chemii):

0.1 M boric acid

0.1 M acetic acid

0.1 M phosphoric acid

adjusted to pH 5.0 with 0.5 M NaOH

Ještě slíbená vsuvka o kvartování

aneb

*říkanka ze 17. století o tom,
kterak chtěli lotři rozpůlit
dceru hostinské na dva (2)
úplně stejné díly...*



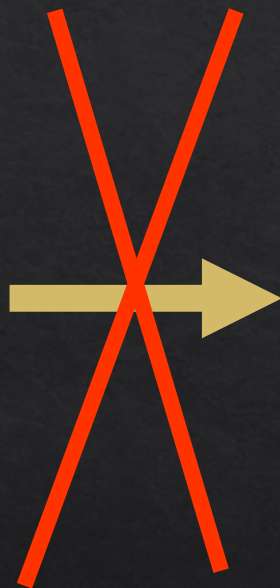
Ještě slíbená vsuvka o kvartování



*a proč
se jim to
nakonec*



Ještě slíbená vsuvka o kvartování



nepovedlo

kvartování = dělení na čtvrtiny



po vyhození dvou protilehlých čtvrtin spojit a celé opakovat

Vyhláška Ministerstva zemědělství o odběrech a chemických rozborech vzorků hnojiv

Příloha č. 2 k vyhlášce č. 273/1998 Sb.

Postupy laboratorního zkoušení výrobků

1. Úprava vzorků

Výrobky se upravují podle požadavku na jejich zkoušení. Úprava konečného vzorku je sled pracovních postupů (**kvartování, homogenizace, mletí, prosévání**), která se musí provádět tak, aby

a) pro konečný vzorek byla reprezentativní i ta nejmenší navážka uvedená v metodách rozboru,

b) změna jemnosti výrobku způsobená úpravou neovlivnila rozpustnost vzorku při vyluhování.

QUACHA TRAINING COURSE BOOK

QUALITY ASSURANCE FOR CHEMICAL ANALYSIS

Tabulka 3.5a.

Počty primárních vzorků, odebíraných z konzervovaných výrobků

Počet plechovek, balení nebo obalů v dávce Nejmenší počet primárních vzorků

1 – 25	1
26 – 100	5
101 – 250	10
> 250	15

Normy, které popisují standardy jakosti
v analytických laboratořích, lze rozdělit do tří hlavních skupin:

- Normy založené na dřívějším, přepracovaném Pokynu ISO 25 (ČSN EN ISO/IEC 17 025 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří a ČSN EN ISO/IEC 15 189 Zdravotnické laboratoře – Zvláštní požadavky na jakost a způsobilost).
- **Série norem ČSN EN ISO 9000.**
- Zásady správné laboratorní praxe OECD

Vybrané elektrochemické analytické techniky



**POZOR
ELEKTRICKÉ
ZAŘÍZENÍ**



**NEHAS VODOU ANI
PĚNOVÝMI HASÍCÍMI
PŘÍSTROJI**

Elektřina má oproti uhlí nebo plynu značné výhody!



Elektrochemické analytické techniky

Založeny na měření některé z elektrických veličin (napětí na elektrodách, procházející elektrický proud, spotřebovaný náboj, vodivost roztoku, relativní permitivita)

Měřená veličina musí být jednoznačně závislá na koncentraci stanovované látky

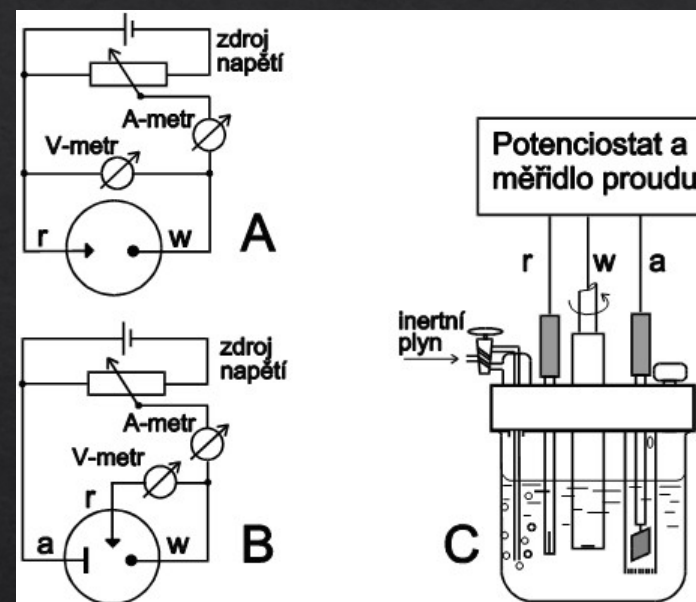
Napětí U	[V – volt]
Elektrický proud I	[A – ampér]
Elektrický náboj Q	[C – coulomb = A.s]
Elektrická vodivost G	[S – siemens = Ω^{-1}]

Využívá se zde jevů spojených s reakcí přenosu náboje na fázovém rozhraní nebo jevů spojených s transportem nabitých částic v roztoku

Voltametrie obecně

- Voltametrie je založena na měření polarizačních křivek
- Při voltametrické analýze se používají pracovní elektrody z různých materiálů; obvykle se jedná o elektrody platinové, zlaté, uhlíkové i rtuťové) rtuťová odkapávající elektroda = polarografie
- Velmi časté je použití rotujících diskových elektrod
- Depolarizátor se dostává k povrchu rotující diskové elektrody konvektivně-difúzním transportem
- Konvekci se dostává depolarizátor do blízkosti povrchu elektrody, kde se utváří tenká difúzní vrstva

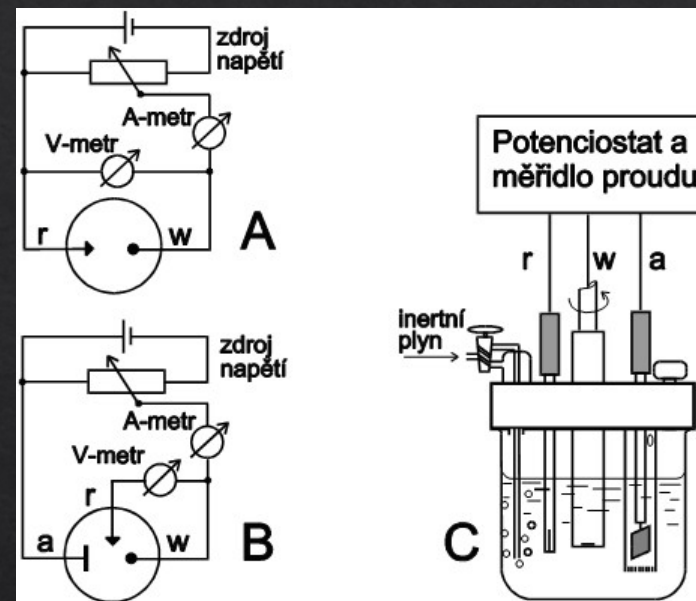
Voltametrie



Voltametrie (a polarografie) jsou elektroanalytické metody založené na vzniku elektrochemických článků tvořených pracovní polarizovatelnou elektrodou a referentní nepolarizovatelnou elektrodou. Měří se časová závislost proudu protékajícího pracovní elektrodou na potenciálu měnícím se s časem, který je na ni vkládán. Proud závisí na koncentraci analyzované látky.

Voltametrie

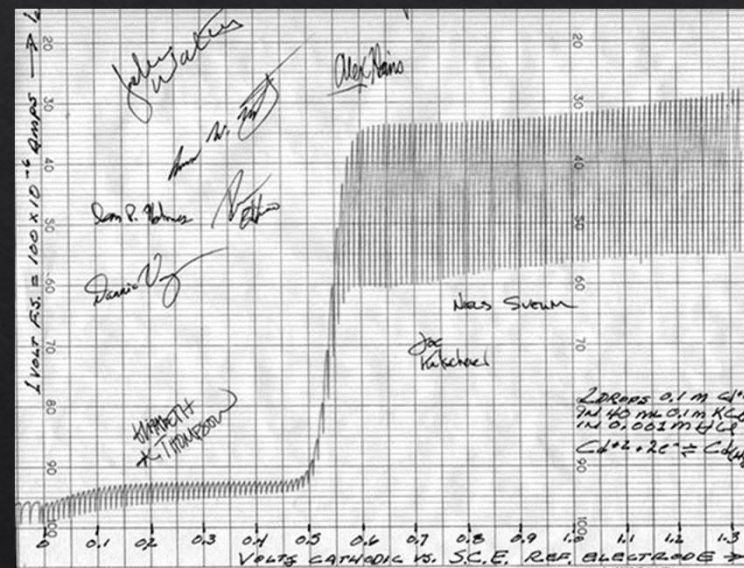
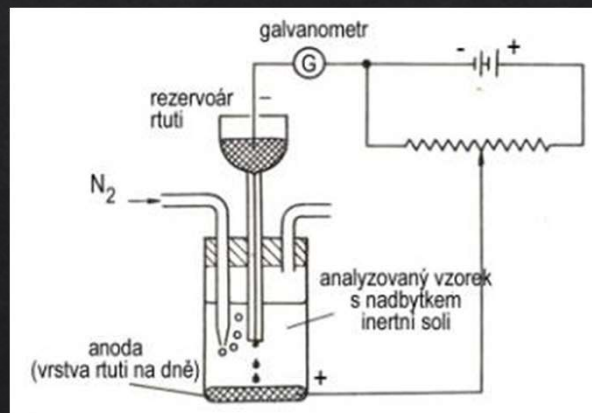
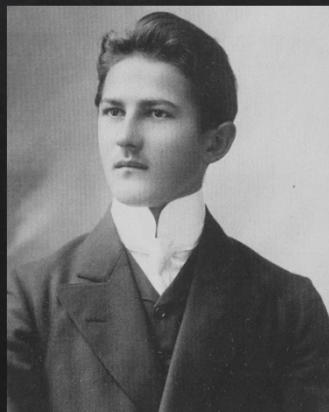
Alessandro Volta
1745-1827



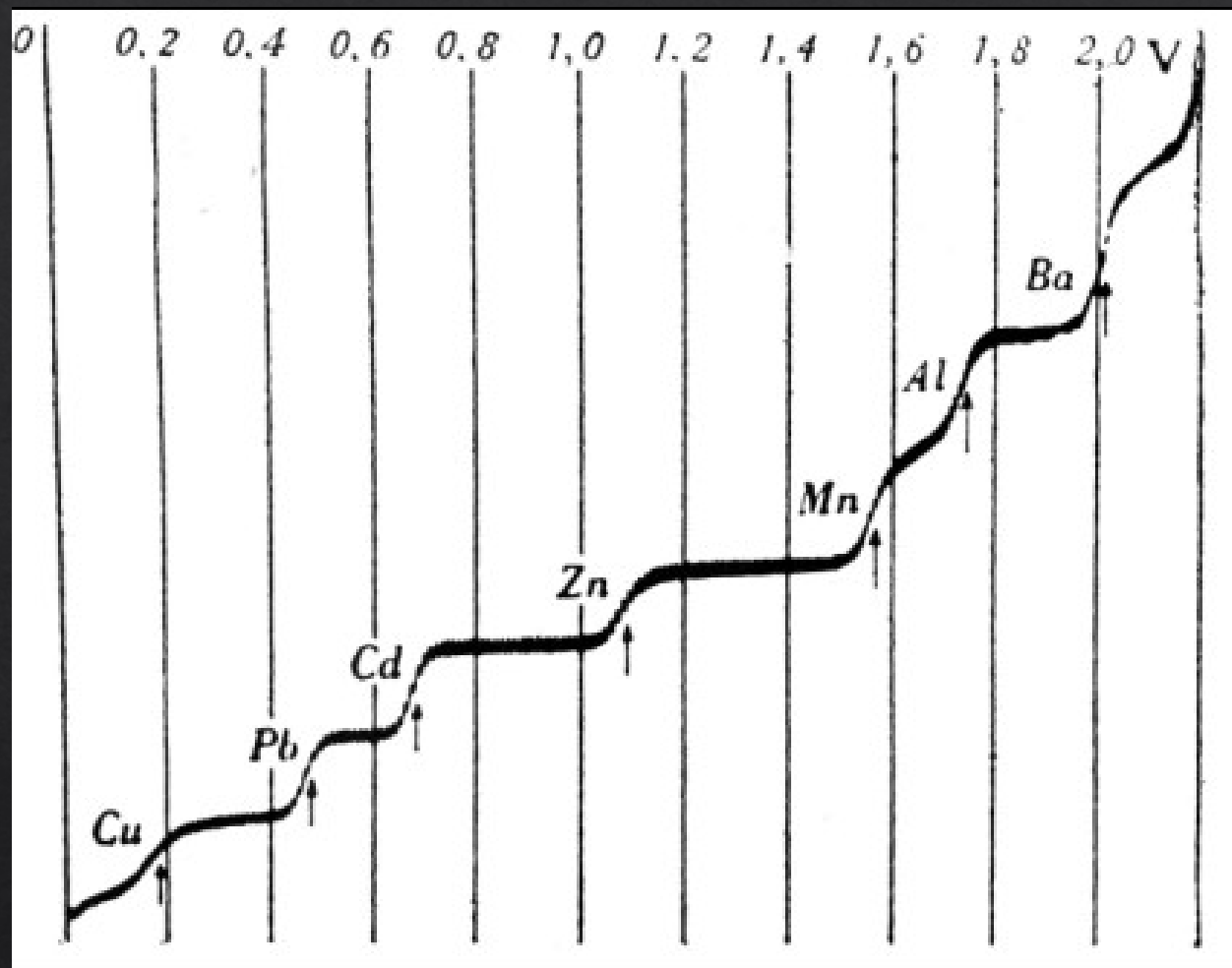
Voltametrie (a polarografie) jsou elektroanalytické metody založené na vzniku elektrochemických článků tvořených pracovní polarizovatelnou elektrodou a referentní nepolarizovatelnou elektrodou. Měří se časová závislost proudu protékajícího pracovní elektrodou na potenciálu měnícím se s časem, který je na ni vkládán. Proud závisí na koncentraci analyzované látky.

Polarografie

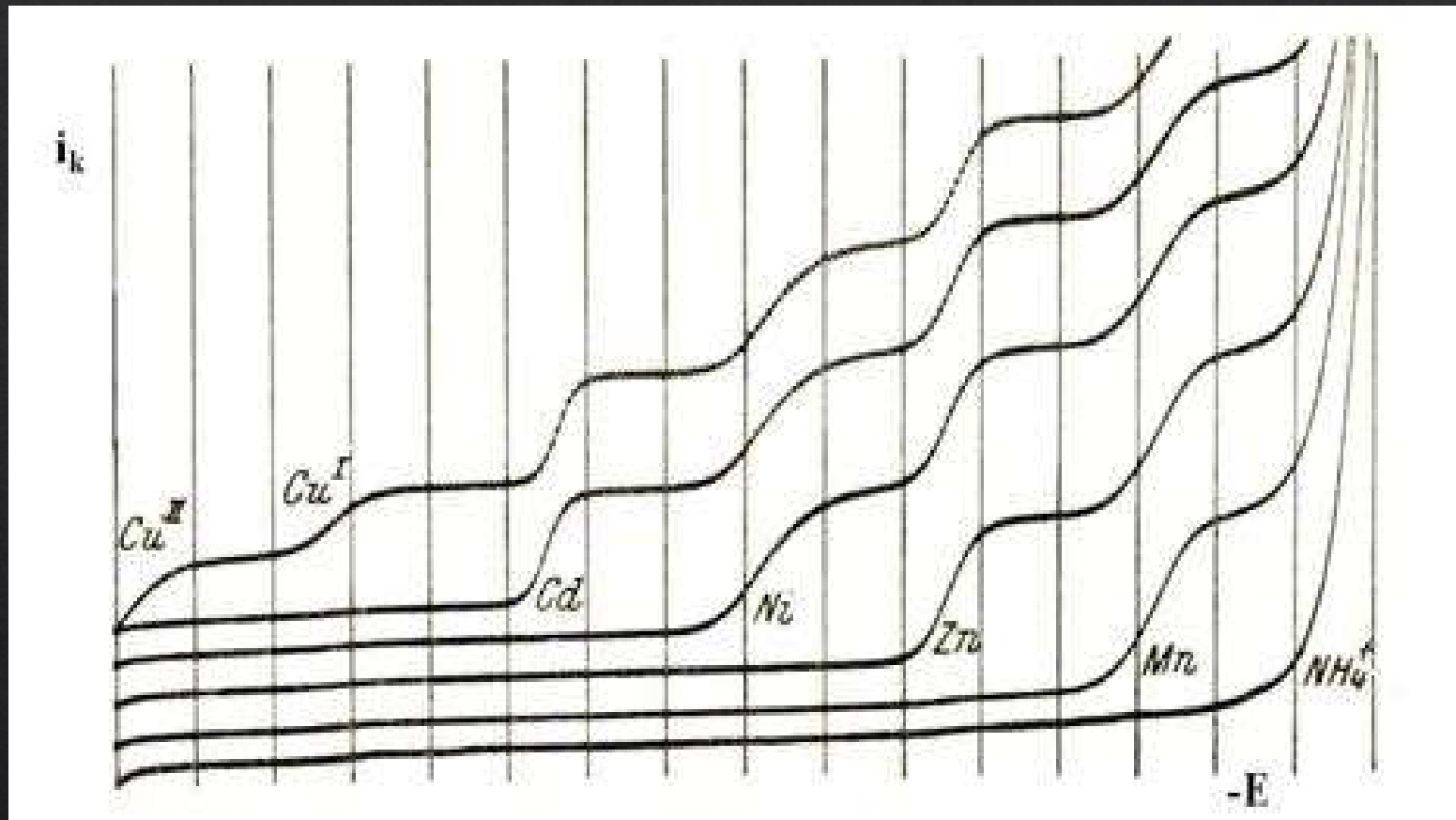
Princip spočívá ve vyhodnocování závislosti elektrického proudu na napětí na dvojici elektrod, které jsou ponořené do roztoku, v němž probíhá elektrolýza. Závislosti mají tvar vln, jejichž poloha charakterizuje jednotlivé druhy látek. Z velikosti nárůstu proudu lze určit koncentraci příslušné látky.



Polarografie

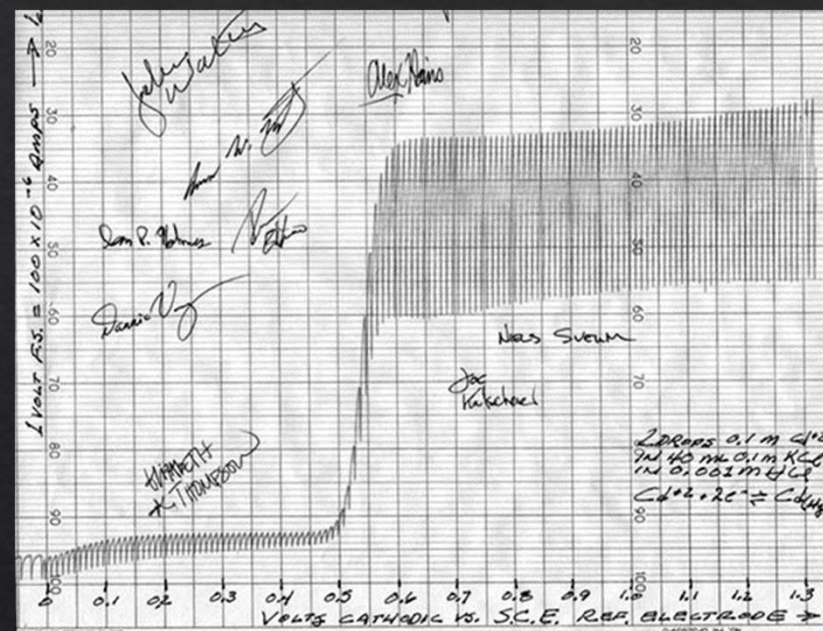


Polarografie



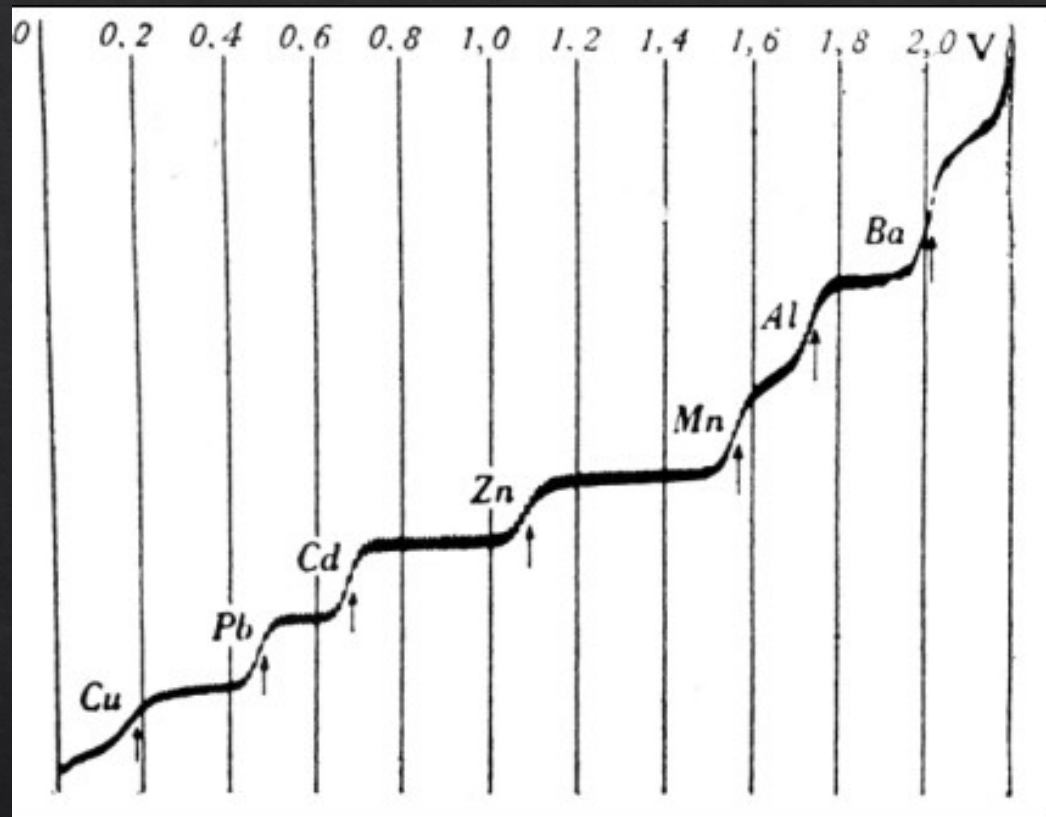
Polarografie

1959: Nobelova cena pro J. Heyrovského



Před 100 lety, 10. února 1922, provedl Jaroslav Heyrovský (1890-1967) v laboratoři sérii experimentů a z naměřených výsledků pochopil, že se mu podařil průlomový objev. V roce 1959 za něj získal Nobelovu cenu, nově objevená polarografie byla po řadu let jednou z nejpoužívanějších analytických metod na světě.

Polarografie



Za svoj objav polarografie bol profesor Jaroslav Heyrovský ocenený Nobelovou cenou za chémiu v roku 1959. Jeho žiak Dionýz Ilkovič sa považuje za zakladateľa fyziky na Slovensku.

Polarografie

Ilkovičova rovnice pro střední limitní difúzní proud

- Ilkovič vycházel z odvození výrazu pro koncentrační gradient při lineární difúzi ke rtuťové kapkové elektrodě
- Ilkovičova rovnice pro okamžitou hodnotu difúzního proudu má tvar:

$$I = k' \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot (c - c^0)$$

I ... okamžitá hodnota difúzního proudu

k' ... numerická konstanta

z ... počet vyměňovaných elektronů

F ... Faradayova konstanta

D ... difúzní koeficient

m ... hmotnostní průtok rtuti

t ... čas

c ... koncentrace depolarizátoru v roztoku

c⁰ ... koncentrace depolarizátoru na povrchu elektrody

Voltametrie obecně

Pro konvektivně-difúzní limitní proud platí **Levičova rovnice** ve tvaru:

$$I_l = \pm k' \cdot z \cdot F \cdot p \cdot r^2 \cdot D^{2/3} \cdot n^{-1/6} \cdot w^{1/2} \cdot c = k \cdot c$$

I_l ... konvektivně-difúzní limitní proud

k' ... numerická konstanta

z ... počet vyměňovaných elektronů

F ... Faradayova konstanta

r ... poloměr diskové elektrody

D ... difúzní koeficient

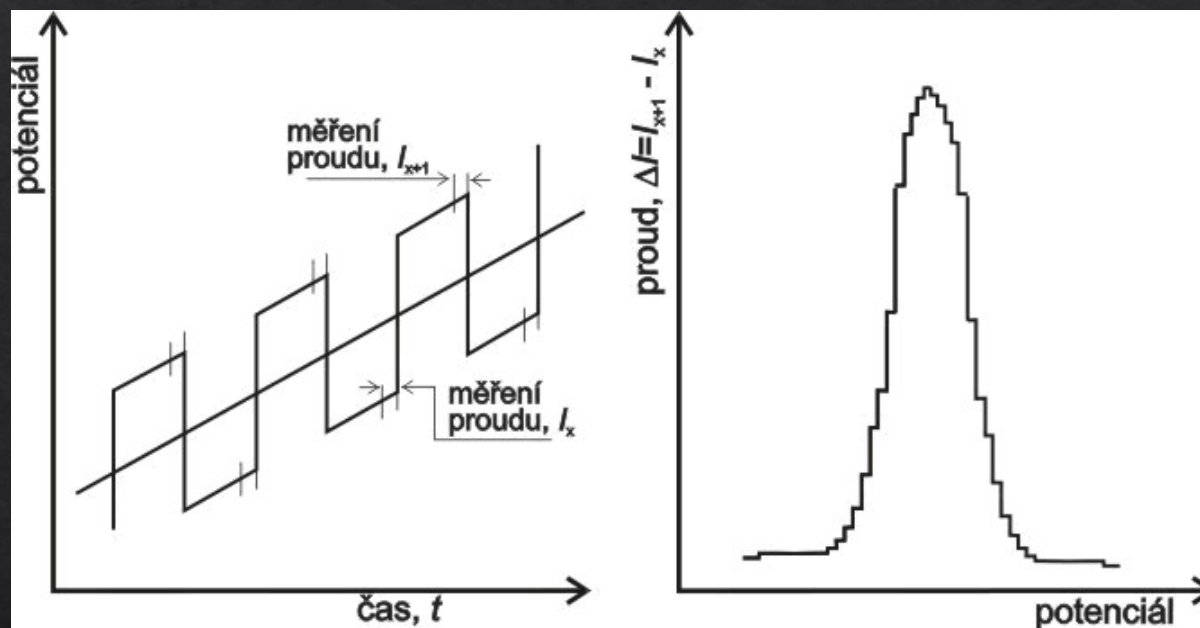
n ... kinematická viskozita roztoku

w ... úhlová rychlost otáčení elektrody

c ... koncentrace depolarizátoru

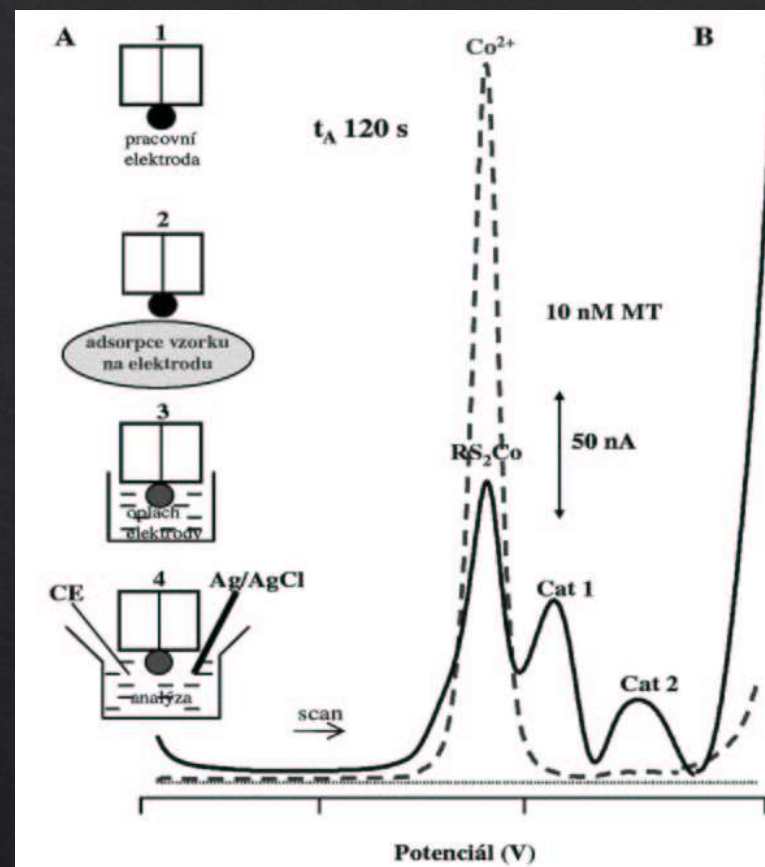
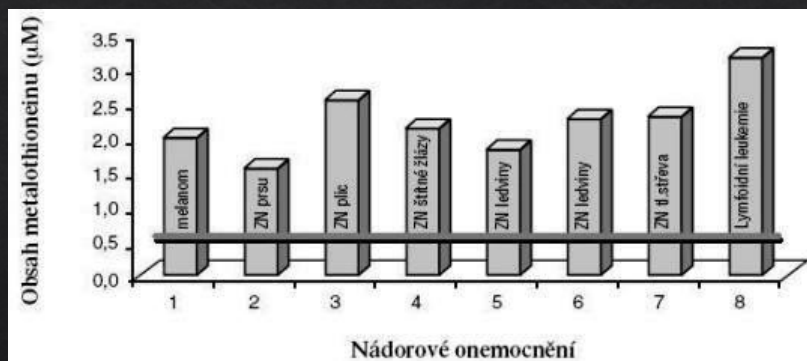
k ... numerická konstanta

Diferenční pulsní voltametrie



Diferenční pulsní voltametrie – průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu (vlevo) a závislost proudu na potenciálu (vpravo).

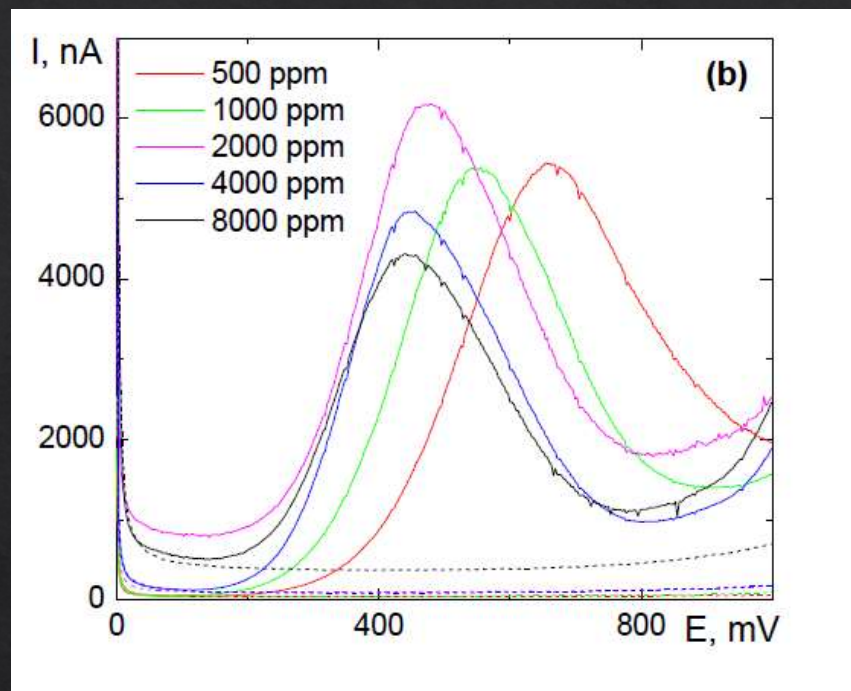
Diferenční pulsní voltametrie



Příklad: DPP stanovení metallothioneinu v séru onkologických pacientů

<https://www.linkos.cz/lekar-a-multidisciplinari-tym/kongresy/po-kongresu/databaze-tuzemskych-onkologickych-konferencnich-abstrakt/zmeny-obsahu-metalothioneinu-v-seru-pacientu-s-nadorovym-onemocnenim/>

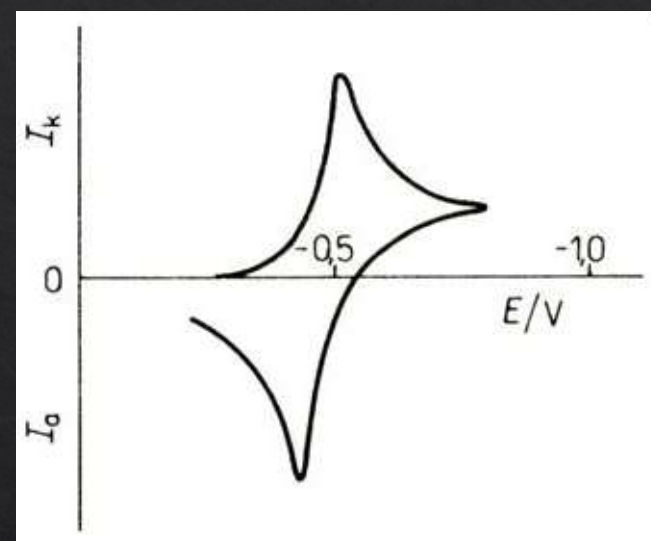
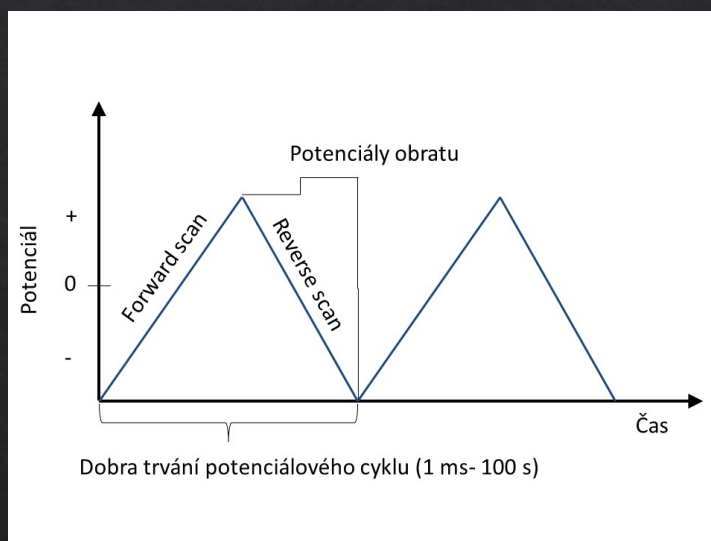
Diferenční pulsní voltametrie



Obr. 12: Voltamogramy dopaminu ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) v prostředí fosfátového pufru o pH 7,4 naměřené po anodické aktivaci ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$, $t = 20 \text{ min}$) na O-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno DPV, rychlost scanu $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, zobrazen vždy první scan z pěti měřených, čárkovaně je znázorněna linie základního elektrolytu.

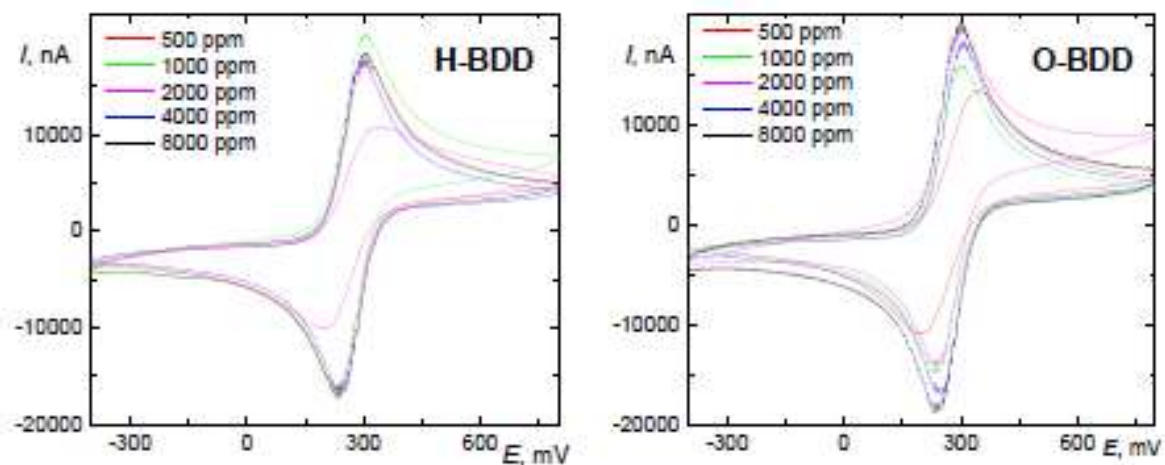
Z dipl. práce Michala Nedvěda (PřF UK, 2018)

Cyklická voltametrie



Měření probíhá tak, že napětí na pracovní elektrodě vůči referenční elektrodě je cyklicky lineárně navyšováno a snižováno. Rychlost polarizace se typicky pohybuje od 10 do 200 mV/s. Cyklické změny napětí vyvolávají změny proudu, které jsou zaznamenávány a vynášeny v podobě závislosti napětí na proudu.

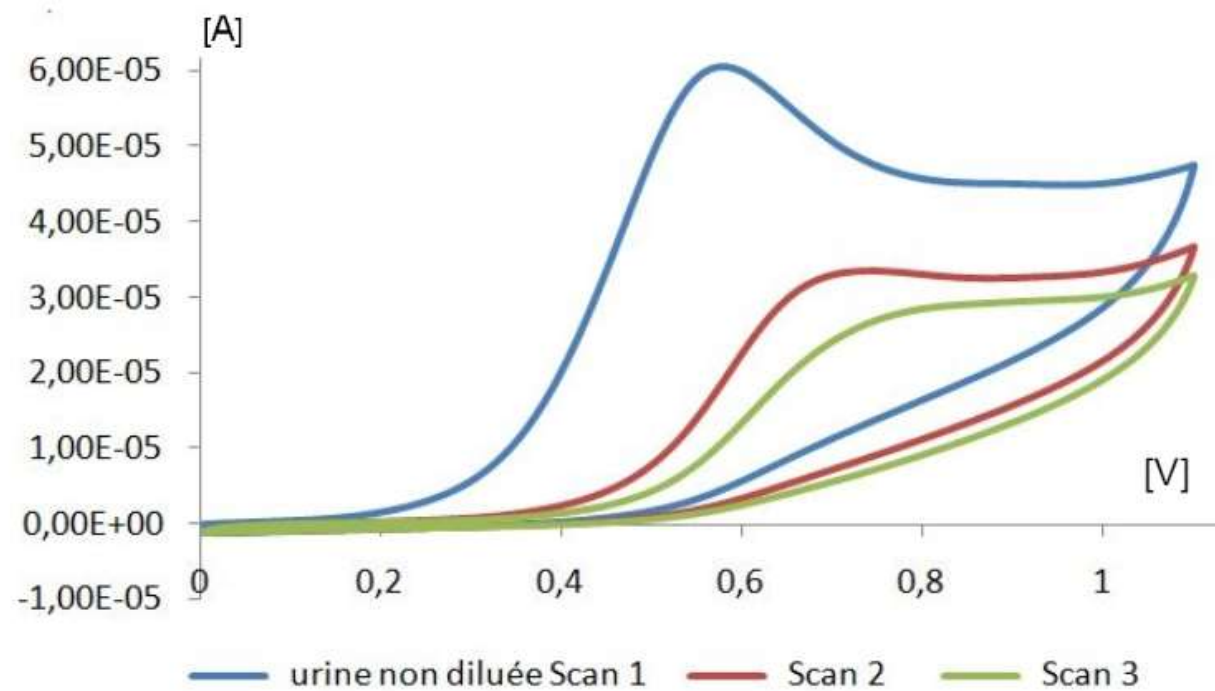
Cyklická voltametrie



Obr. 4: Cyklické voltamogramy redoxního systému $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl naměřené na BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000: (a) před anodickou aktivací (H-BDD), (b) po anodické aktivaci ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 , $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$, $t = 20 \text{ min}$; O-BDD). Rychlost scanu $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Zobrazen je vždy třetí scan z pěti měřených.

Příklad CV měření. Z diplomové práce Michala Nedvěda (PřF UK, 2018)

Cyklická voltametrie



Graf 21: Tři po sobě jdoucí CV skeny neředěné moči

Příklad CV měření. Z bakalářské práce hany Křížové (FarmF UK, 2014)



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)