

M U N I
P E D

ANALYTICKÁ CHEMIE

Mgr. Jana Horská, Ph.D.
Katedra fyziky, chemie a odborného vzdělávání
Pedagogická fakulta MU
Poříčí 7
603 00 Brno

4. část

M U N I
P E D

Instrumentální metody analytické chemie

Hmotnostní spektrometrie (MS, mass spectrometry)

Úvodem ...

analýzy hornin
určení molekulové hmotnosti
studované látky
určení prvkového složení
studované látky
identifikace reakčních produktů
určení poměru isotopů
chemie, biologie, genetika,
farmakologie atd.

vysoce citlivá metoda



Sonda Curiosity

Úvodem...

- **hmotnostní spektrometrie (MS)** – analytická metoda sloužící k převedení molekul na ionty, rozlišení těchto iontů podle poměru hmotnosti a náboje (m/z) a následnému záznamu relativních intenzit jednotlivých iontů
- **hmotnostní spektrometr** – je iontově-optické zařízení, které rozlišuje ionty podle poměru jejich m/z
- 😊
- vysoká citlivost
- kvalitativní analýza – určení M_R a dalších strukturních informací
- kvantitativní analýza – odezva je závislá na koncentraci
- minimální spotřeba vzorku
- 😞
- destruktivní metoda
- vysoké pořizovací a provozní náklady

Úvodem...

- **hmotnostní spektrum** – graf závislosti intenzity iontů (absolutní/relativní) na jejich m/z - nikoliv chromatogram
- **!Nepoužívat!**
- ~~hmotnostní spektroskopie nebo hmotnostní spektroskop~~
- ~~hmotnostní spektrofotometr, atd.~~
- m/z - bezrozměrná veličina získaná vydělením hmotnosti iontu nábojovým číslem (počtem elementárních nábojů, bez ohledu na polaritu)

Úvodem...

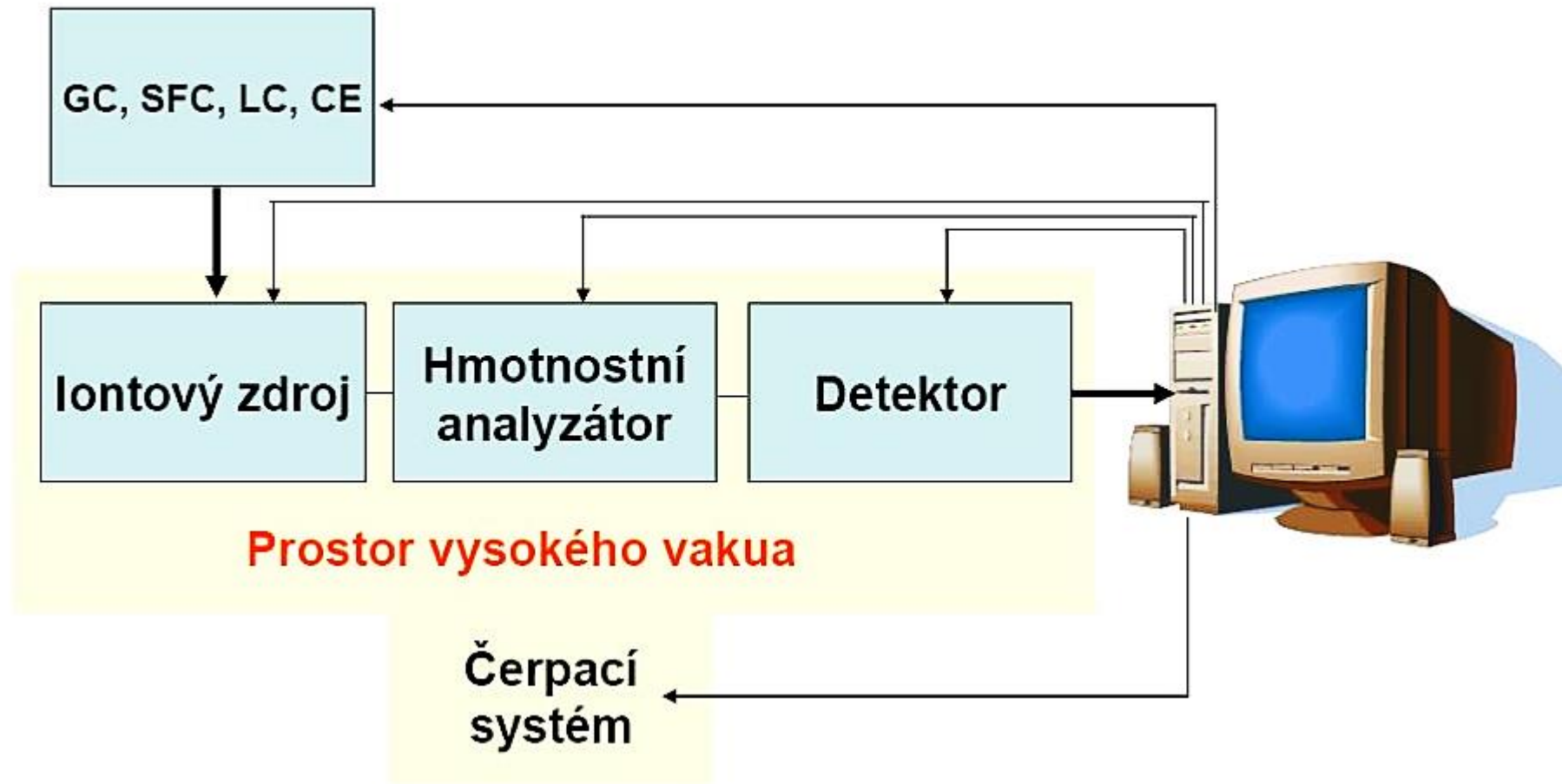
- **základní pík spektra** – pík s největší intenzitou ve spektru
- **ion prekurzoru** – ion, který reaguje za vzniku konkrétních produktových iontů – nepoužívá se termín "rodičovský ion"
- **produktový ion** – vzniká jako produkt po reakci z jednotlivých iontů prekurzoru – disociace (fragmentový ion) – nepoužívá se termín "dceřiný ion"
- **fragmentový ion** – produktový ion vzniklý disociací iontu prekurzoru
- **aduktový ion** – ion tvořený interakcí iontu s jedním a více atomy nebo molekulami
- $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$, $[M+Cl]^-$, atd.
- **molekulární ion** – ion vzniklý odebráním nebo přidáním jednoho a více elektronů za vzniku kladného nebo záporného iontu

Základní části hmotnostního spektrometru

- 1) **iontový zdroj** – slouží k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice (tzv. ionizace), konstrukce se liší podle použité ionizační techniky
- 2) **hmotnostní analyzátor** – slouží k rozdělení iontů v plynné fázi za vysokého vakua podle poměru hmotnosti a náboje (m/z)
- 3) **detektor** – slouží k detekci iontů po jejich rozdělení podle m/z a k určení relativní intenzity (četnosti) jednotlivých iontů

další důležité části: vakuový systém, PC

Blokové schéma



Ionizační techniky = tvorba iontů

- iontový zdroj hmotnostního spektrometru slouží k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice (ionty)
- tvrdé ionizační techniky (EI) - ionizovaná molekula při ionizaci získá nadbytek vnitřní energie, což se projeví fragmentací molekulového iontu na menší části (tzv. fragmentové ionty)
- měkké ionizační techniky - (šetrné) ionizovaná molekula získá mnohem menší množství energie oproti EI, proto ve spektrech pozorujeme zejména (de)protonované molekuly a minimum fragmentových iontů

Nejdůležitější ionizační techniky

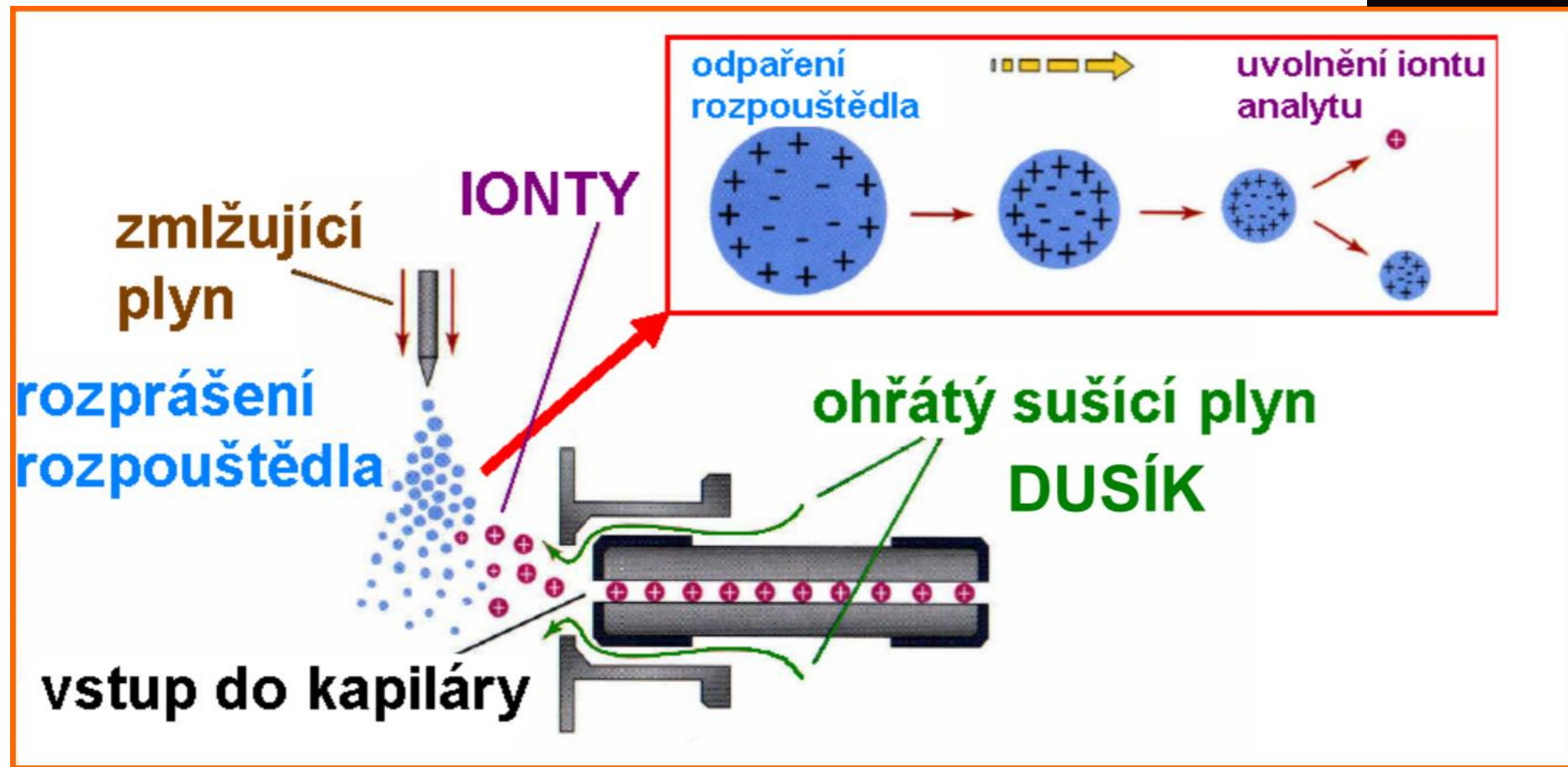
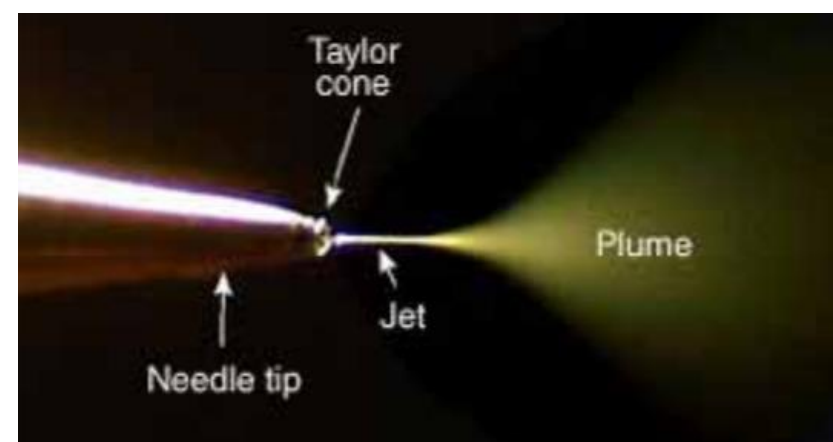
Název a zkratka techniky	Zdroj ionizační techniky	Vlastnosti spektra
Ionizace nárazem elektronu (EI)	Elektrony o vysoké energii	Intenzivní fragmentace
Chemická ionizace (CI)	Reaktivní částice reakčního plynu	Malá fragmentace, píky většinou při hmotnosti o jednotku vyšší
Ionizace odstřelováním urychlenými ionty (FAB)	Paprsek atomů o vysoké energii	Molekulový ion i fragmenty
Laserová desorpce a ionizace za účasti matrice (MALDI)	Fotony o vysoké energii	Molekulový ion, vícenásobné nabité ionty
Ionizace elektrosprejem (ESI)	Elektrické pole produkující nabitý sprej částic, které následně desolvatují	Vícenásobné nabité ionty

FAB (*fast atom bombardment*)

MALDI (*matrix-assisted laser desorption/ionization*)

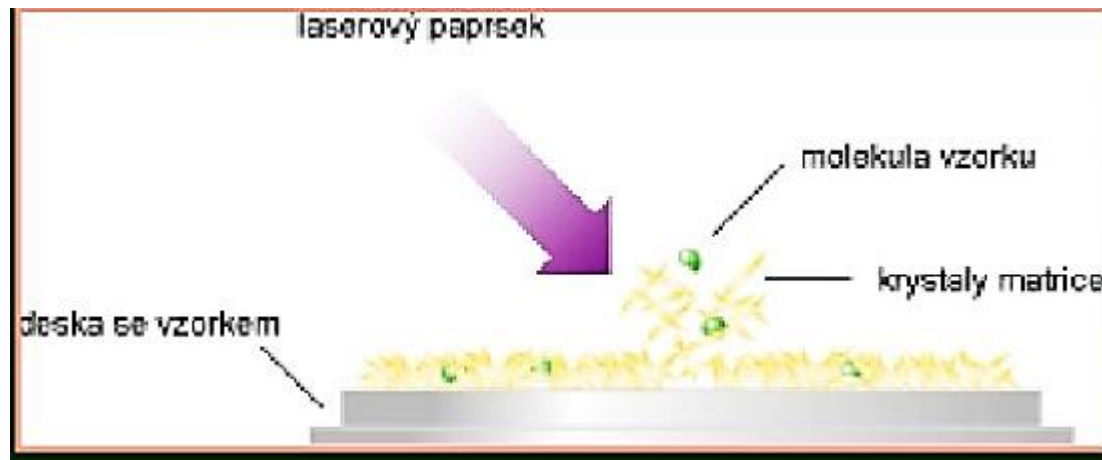
ESI (*electrospray ionization*)

ESI



MALDI

- vzorek v roztoku smíchan s matricí
- roztok nakápnut a vysušen (vykrytalizován) na MALDI destičce
- pulzní ozáření směsných krystalů zábleskem laseru

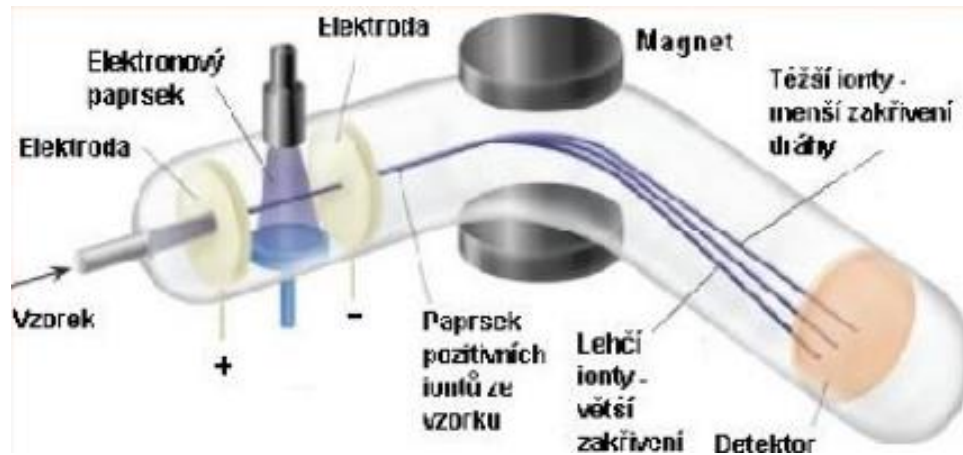


Hmotnostní analyzátory = dělení iontů

- hmotnostní analyzátor slouží k dělení iontů v plynné fázi za vakua podle poměru jejich hmotnosti a náboje (m/z)
- analyzátor je umístěn za iontovým zdrojem (tzn. molekuly již byly převedeny na ionty) a před detektorem (před detekcí musíme ionty rozdělit podle m/z)
- dělení iontů v analyzátoru probíhá za vysokého vakua (cca. 10^{-3} - 10^{-11} Pa, podle typu analyzátoru)
- sektorové analyzátory
- kvadrupolové analyzátory
- průletový analyzátor (TOF, *time-off-flight*)

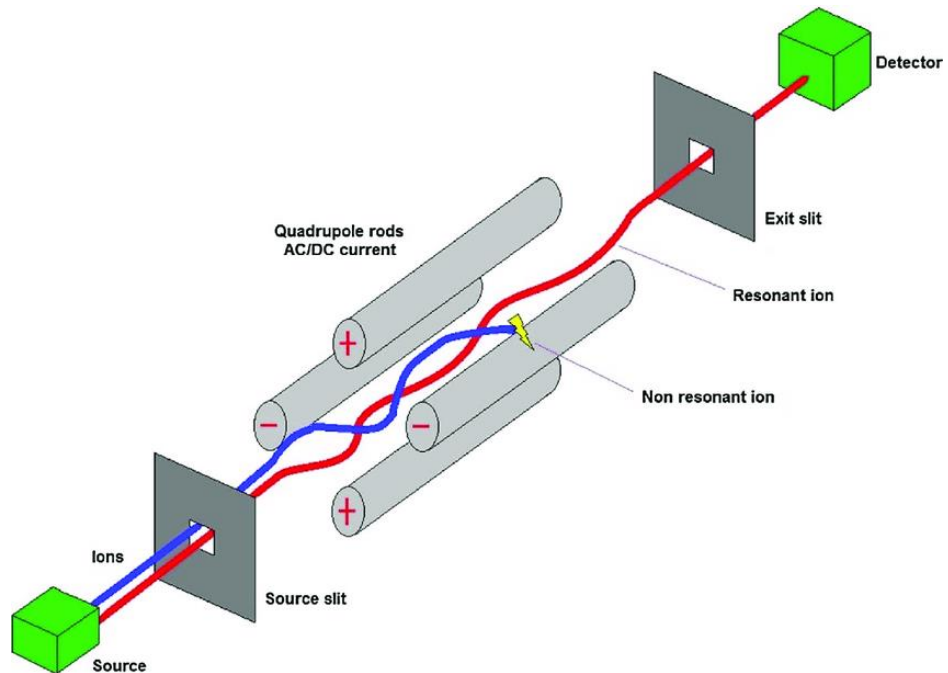
Sektorové analyzátořy

- magnetický sektorový analyzátoř
- nejdéle používaný a nejdéle prozkoumaný, stále se vyvíjí
- velmi přesný, ve své moderní verzi velmi nákladný (v klin. chemii není běžně používaný)
- využívá skutečnosti, že dráha nabitě částice se v magnetickém poli zakřivuje tím více, čím má vyšší náboj a nižší hmotnost
- pouze GC-MS



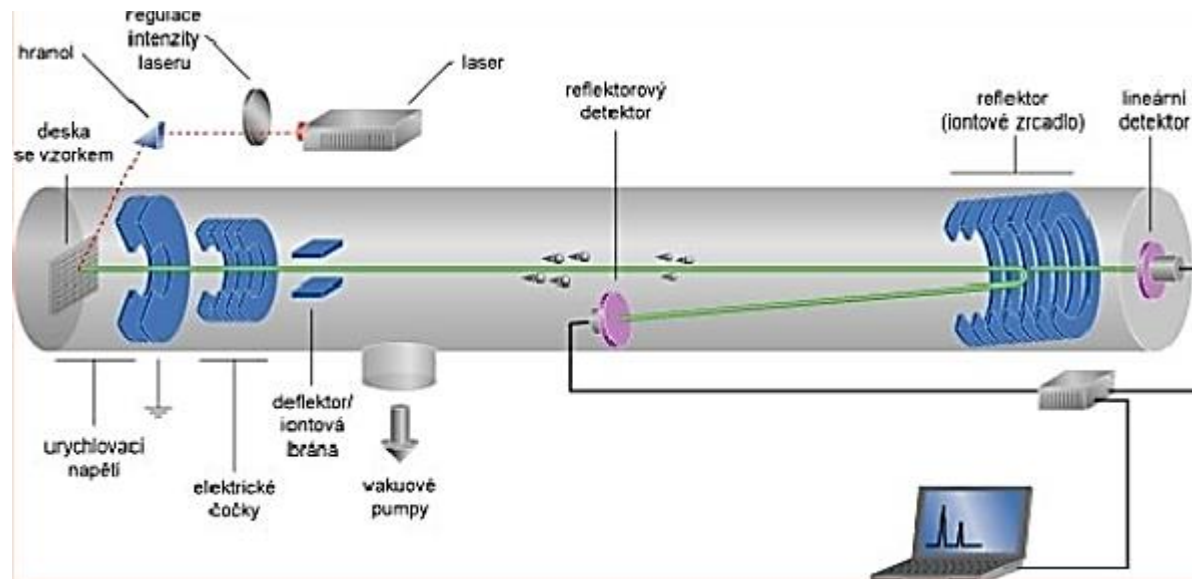
Kvadrupolové analyzátořy

- konstrukce – 4 kovové tyče na ně vloženo stejnosměrné a střídavé napětí
- lze použít pro GC-MS nebo LC-MS



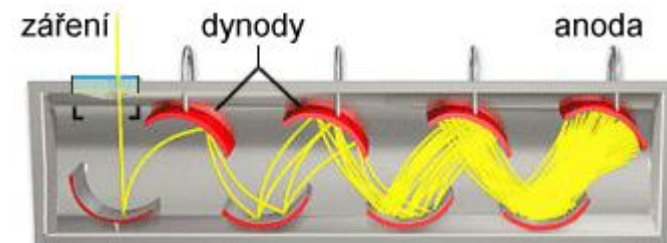
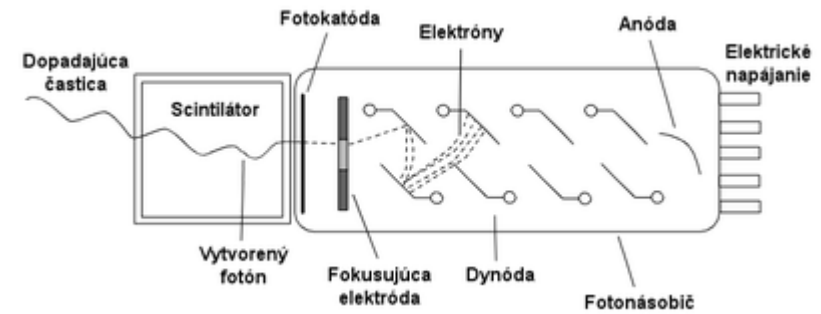
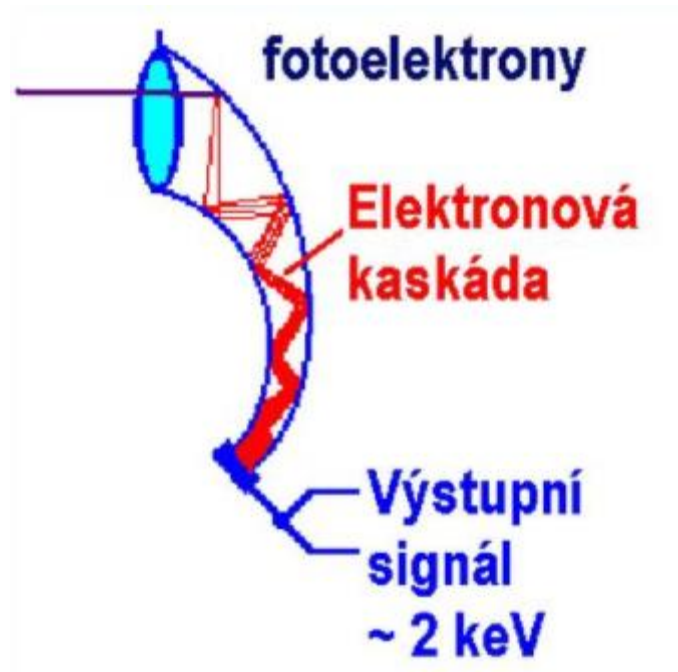
Průletový analyzátor

- detekuje hmotnosti ionizovaných molekul na základě doby jejich letu evakuovanou trubicí
- rychlosti letu závisí na hodnotách efektivního náboje m/z
- v kombinaci s MALDI ionizací

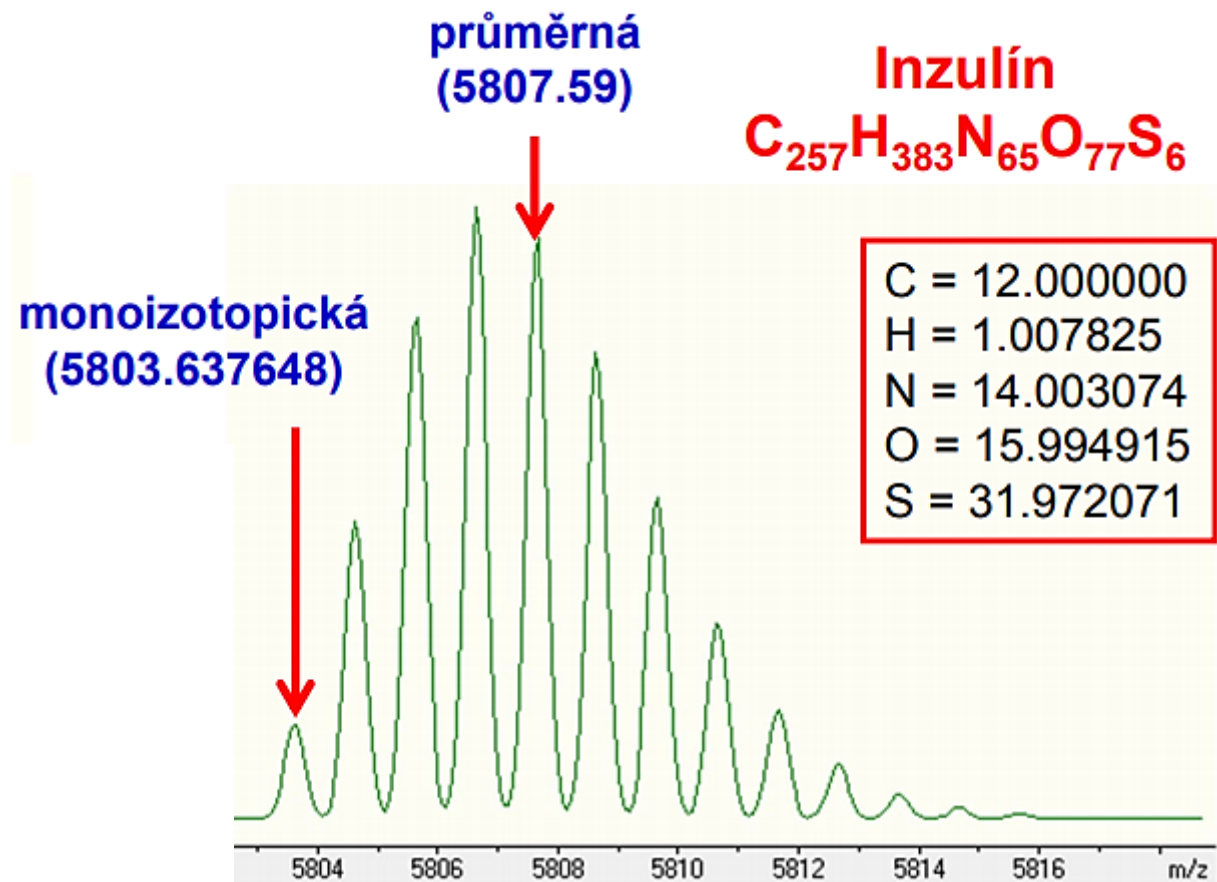
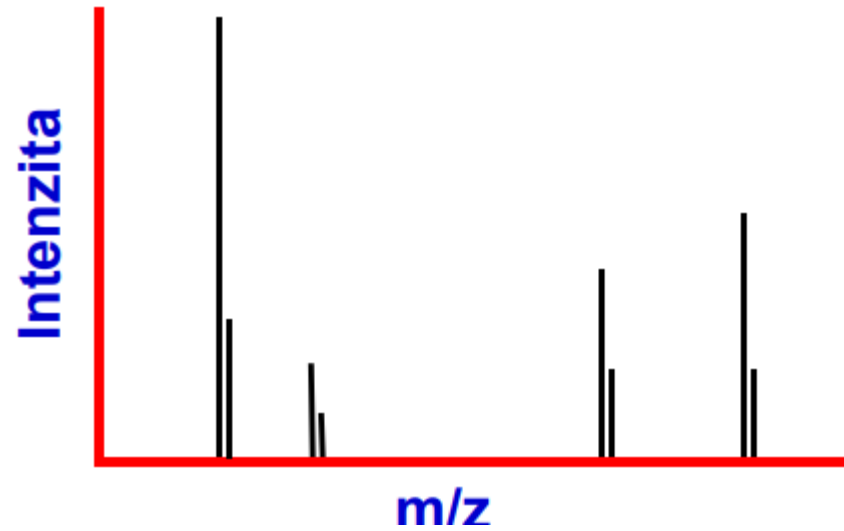


Detektory

- elektronový násobič – systém dynod se vzrůstajícím potenciálem
- fotonásobič



Hmotnostní spektrum



M U N I
P E D

Instrumentální metody analytické chemie

Nukleární magnetická rezonance (NMR, nuclear magnetic resonance)

Úvodem ...

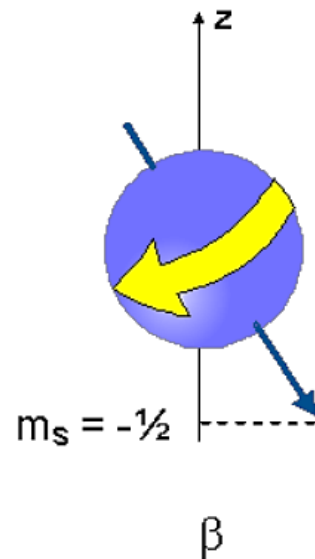
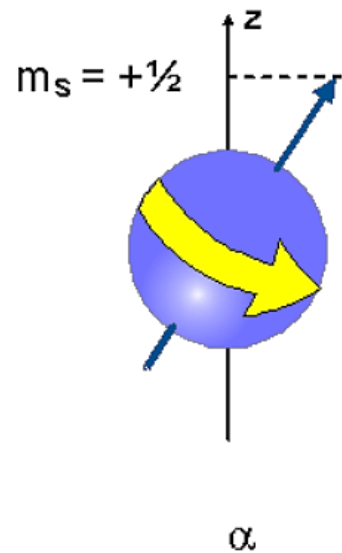
- absorpce elektromagnetického záření z mikrovlnné a radiofrekvenční oblasti
 $\nu = 100\text{-}1000\text{ MHz}$ ($\lambda = 3000\text{-}300\text{ mm}$) jádru některých atomů v molekulách analyzovaných látek (vzorků) umístěných v magnetickém poli \longrightarrow patří mezi spektroskopické metody (NMR spektroskopie)
- kvalitativní analýza: identifikace a řešení struktury organických sloučenin (nejčastěji využití ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR)
- určování způsobu vazby méně běžných prvků (Al, Se, Sn...)
 \longrightarrow jak studium nízkomolekulárních látek, tak makromolekulárních (bílkoviny, DNA, RNA, atd.)
- kvantitativní analýza směsí

Úvodem ...

- nukleární
- využívá vlastnosti jader atomů (magnetický moment)
- záření absorbováno jádrem atomů
- magnetická
- studovaný vzorek v silném externím magnetickém poli
- 100 MHz → 2,35 T
- 1000 MHz → 23,5 T
- resonance
- absorpce a následná emise záření o energii (frekvenci, MHz) potřebné pro přechod mezi energetickými stavy jádra
- 300 MHz NMR spektrometr
- 300 MHz pro ^1H 75,5 MHz pro ^{13}C 25,4 MHz pro ^{15}N

Fyzikální podstata

- základní podmínka: **nenulový jaderný magnetický moment μ**
- spinové kvantové číslo (I nebo m_s) – popisuje vnitřní moment rotace elektronu (spin jádra je dán kombinací spinů jednotlivých protonů a neutronů, které nabývají hodnot $+1/2$ nebo $-1/2$)
- **jaderný spin** = součet spinů všech částic v jádře



typy jader:

sudý počet protonů i neutronů

(${}_4\text{He}$, ${}_{12}\text{C}$, ${}_{16}\text{O}$) $\rightarrow I = 0$

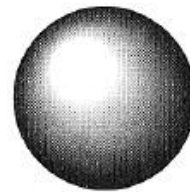
lichý počet protonů i neutronů

(${}_2\text{H}$, ${}_6\text{Li}$, ${}_{10}\text{B}$, ${}_{14}\text{N}$) $\rightarrow I = 1, 2, 3$

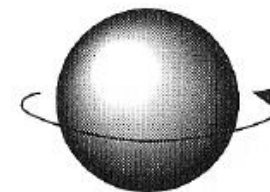
Fyzikální podstata

- typy jader:
- sudé A i Z
- (${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$) $\rightarrow I = 0$

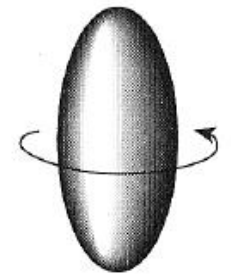
- **liché A nebo Z nebo obojí ($\rightarrow I > 0$)**
- spiny nejsou spárovány
- jádro rotuje, má magnetický moment
- $I = 1/2$ - např. ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}$, ${}^{19}\text{F}$
- rotující koule, vhodné pro NMR
- $I \geq 1/2$ - např. ${}^2\text{H}$, ${}^{14}\text{N}$, ${}^{17}\text{O}$
- rotující elipsoid, kvadrupolární jádra



No spin
 $I = 0$



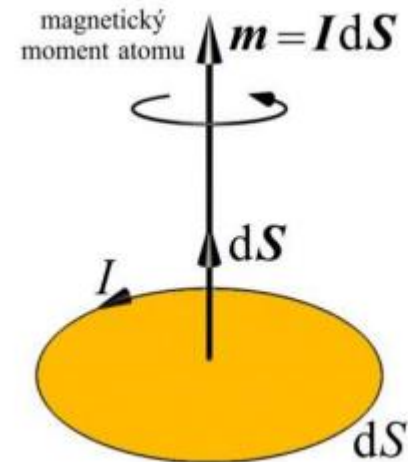
Spinning sphere
 $I = \frac{1}{2}$



Spinning ellipsoid
 $I = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$

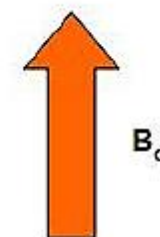
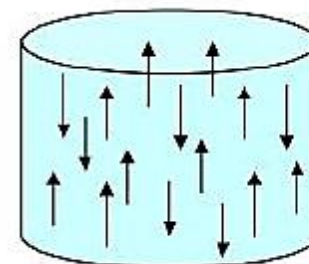
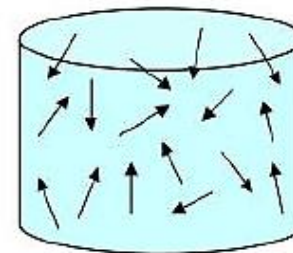
Fyzikální podstata

- magnetický moment - μ
- rotující náboje (tzn. atomová jádra s $I > 0$) okolo sebe vytváří magnetické pole charakterizované magnetickým momentem
- vektorová veličina s velikostí a směrem
- různý pro různá jádra



Účinek magnetického pole na jádro

- základní stav (bez vlivu externího magnetického pole, $B_0 = 0$)
- magnetické momenty neuspořádané, energeticky jednotné
- **jádro v externím magnetickém poli ($B_0 > 0$)**
- magnetické momenty uspořádány ve směru nebo proti směru působícího magnetického pole
- každá orientace magnetického momentu odpovídá určitému energetickému stavu
- jádra s $I = 1/2 \rightarrow$ dvě orientace magnetického momentu (dva energetické stavy)
- $I_z = +1/2$ - nižší energetický stav (paralelně s vnějším magnetickým polem) - více jader
- $I_z = -1/2$ - vyšší energetický stav (antiparalelně s vnějším magnetickým polem) - méně jader



Účinek magnetického pole na jádro

- počet hladin = $2 I + 1$, tj. počet možných orientací vektoru magnetického momentu jádra v magnetickém poli

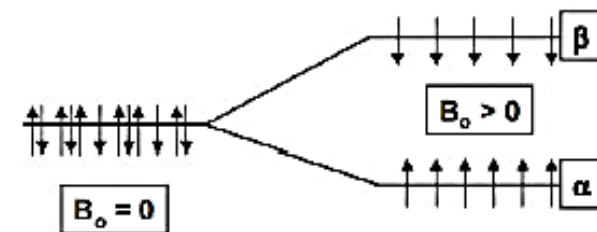
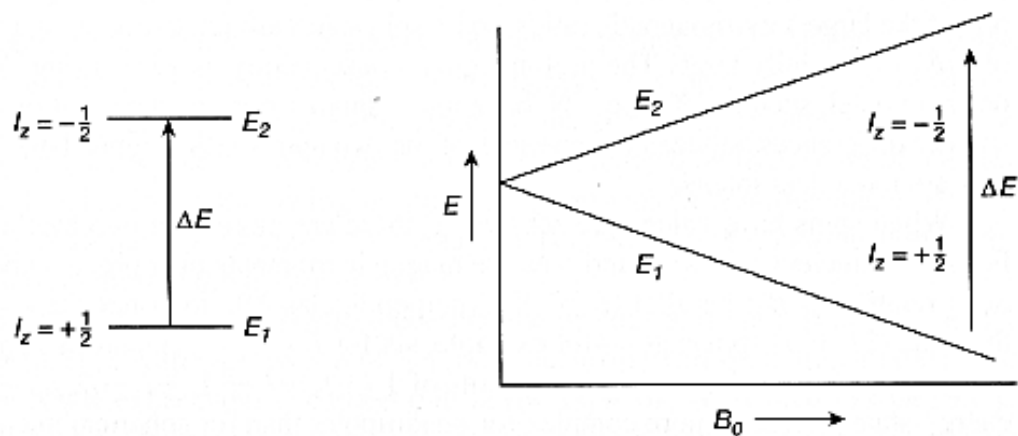
$$\Delta E = \gamma B_0 h / 2\pi$$

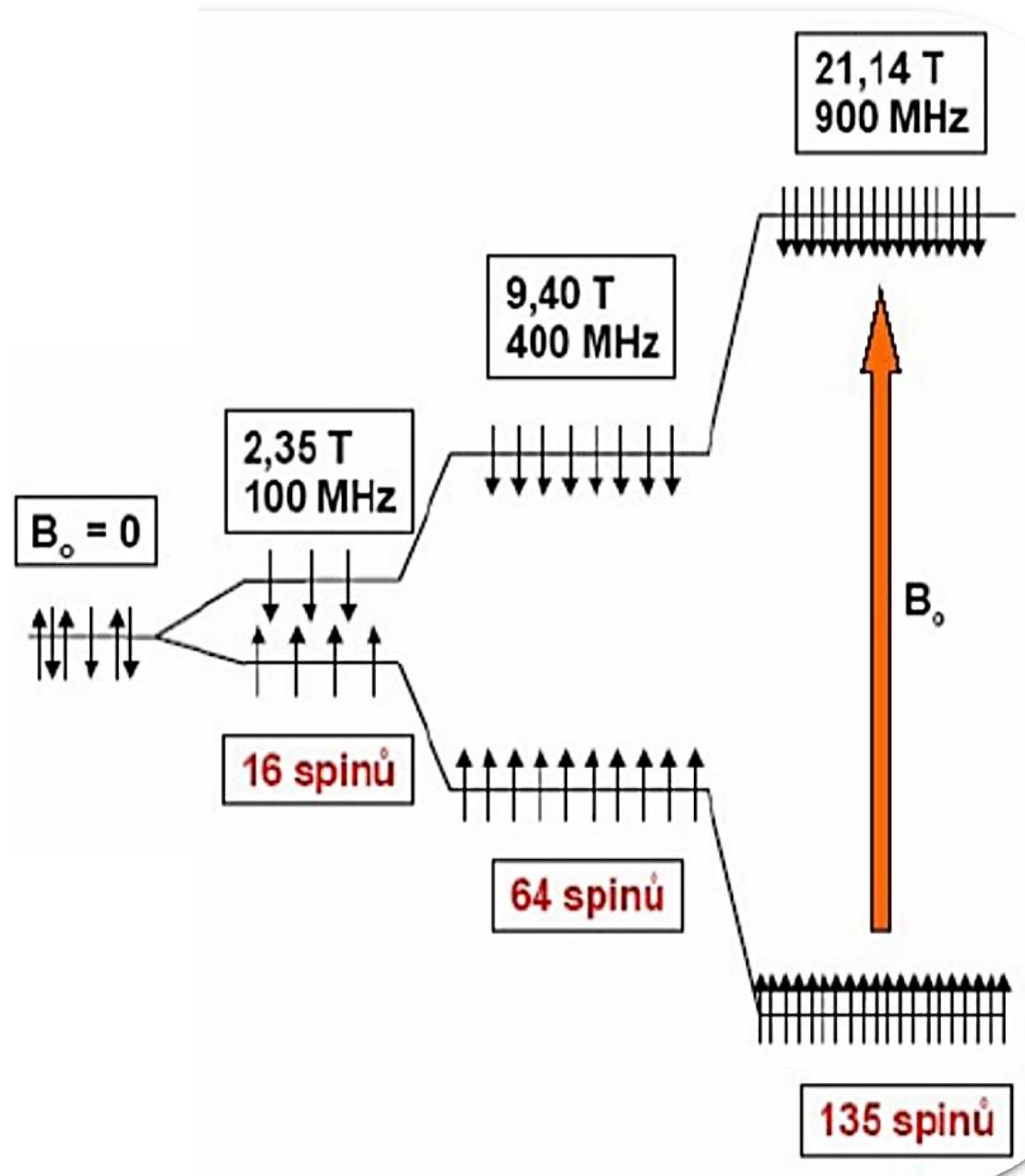
- vzdálenost energetických hladin

γ – gyromagnetický poměr jádra

B_0 – indukce vnějšího magnetického pole [T]

h – Planckova konstanta, $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ Js

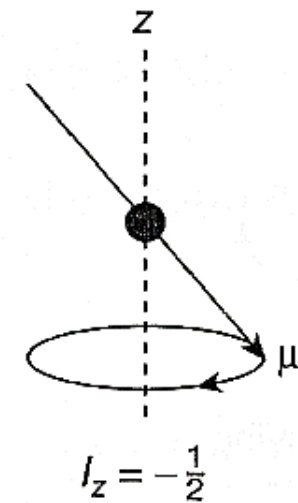
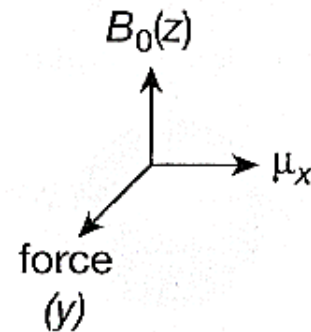
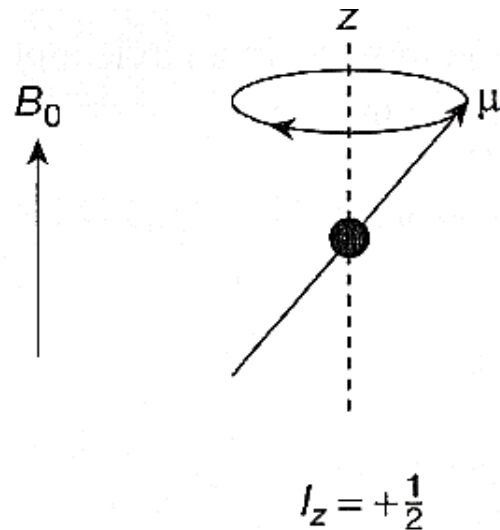
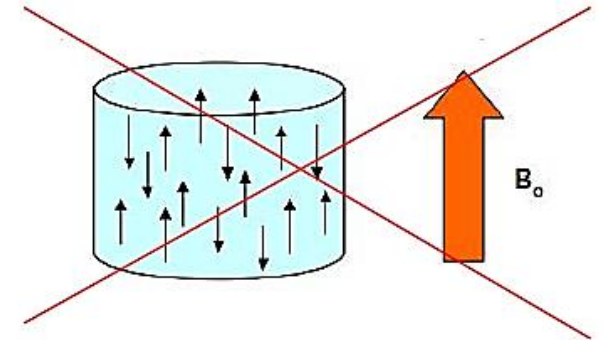




Magnetická rezonance jádra (NMR experiment)

- **precesní pohyb**
- magnetický moment není rovnoběžný s vnějším magnetickým polem
- magnetický moment rotuje okolo osy z
- úhlová frekvence pohybu = Larmorova (ω_0)

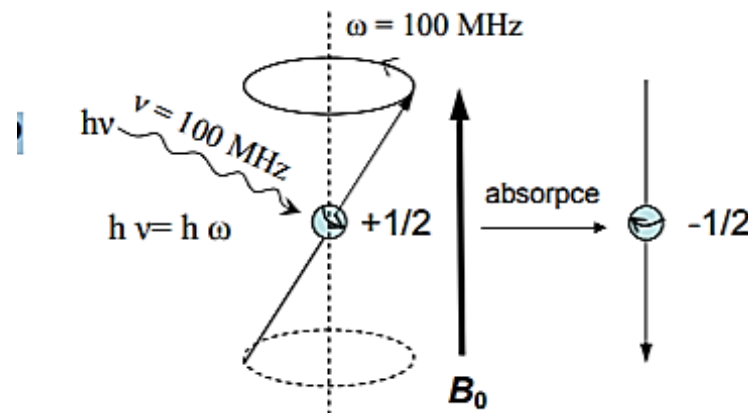
- obecně platí $\omega = 2\pi \cdot \nu$



Magnetická rezonance jádra (NMR experiment)

- **měníme ν** – tedy v určitém okamžiku je tato frekvence rovná Larmorově frekvenci
- absorpce a emise elektromagnetického záření
- **absorpce** - přechod jádra z nižšího energetického stavu do vyššího ($+1/2 \rightarrow -1/2$)
- **emise** - přechod jádra z vyššího energetického stavu do nižšího ($-1/2 \rightarrow +1/2$)
- před experimentem je více jader v nižším energetickém stavu \rightarrow převládá absorpce
- = **RESONANCE**

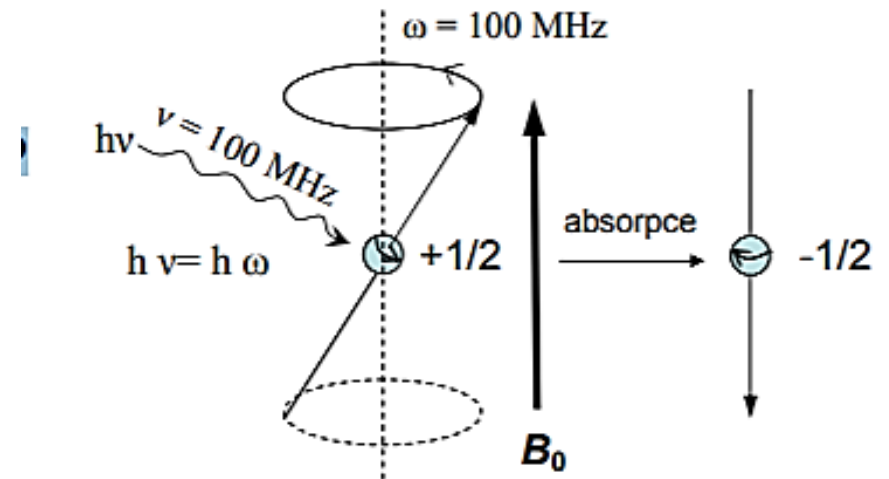
rezonanční podmínka

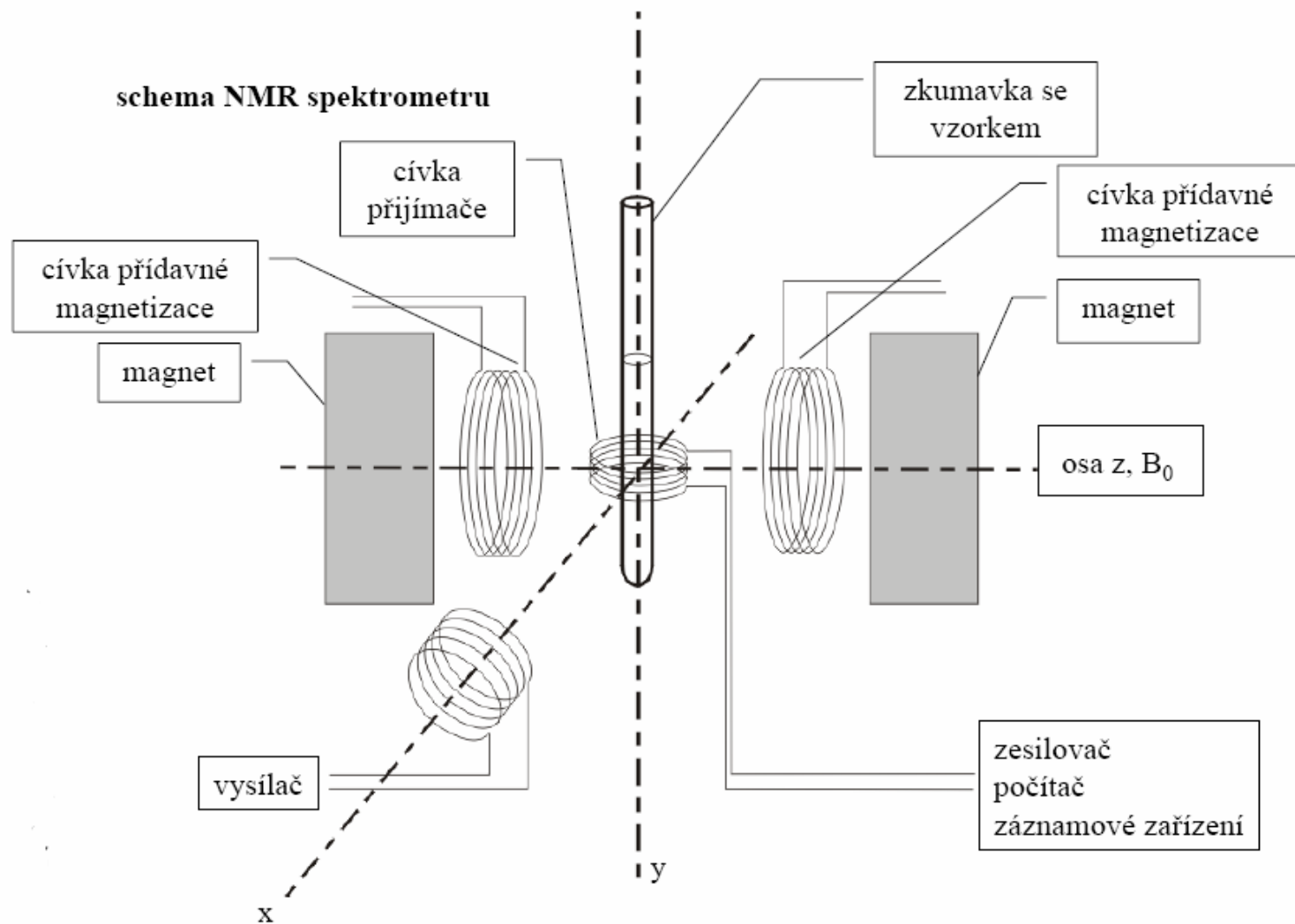


Magnetická rezonance jádra (NMR experiment)

- jádro ve vnějším magnetickém poli (B_0) → dva spinové stavy
- magnetické momenty rotují (ω_0) kolem osy z ve směru paralelním nebo antiparalelním s vnějším magnetickým polem
- na jádro působíme elektromagnetickým zářením (ν) (kolmo na směr vnějšího magnetického pole)
- **měníme ν** - v určitém okamžiku je tato frekvence rovná Larmorově frekvenci

rezonanční podmínka





teplota $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$
a méně

proud 100
a více A

pole generované
touto cívkou
je 4 -18 T

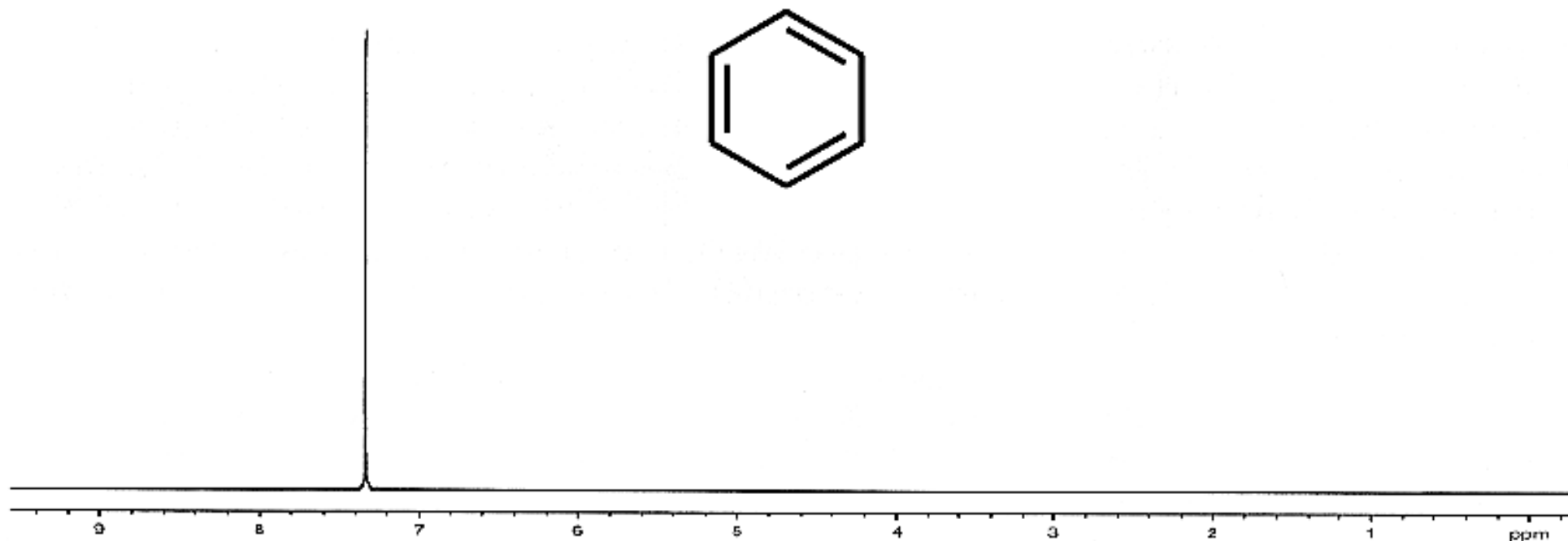


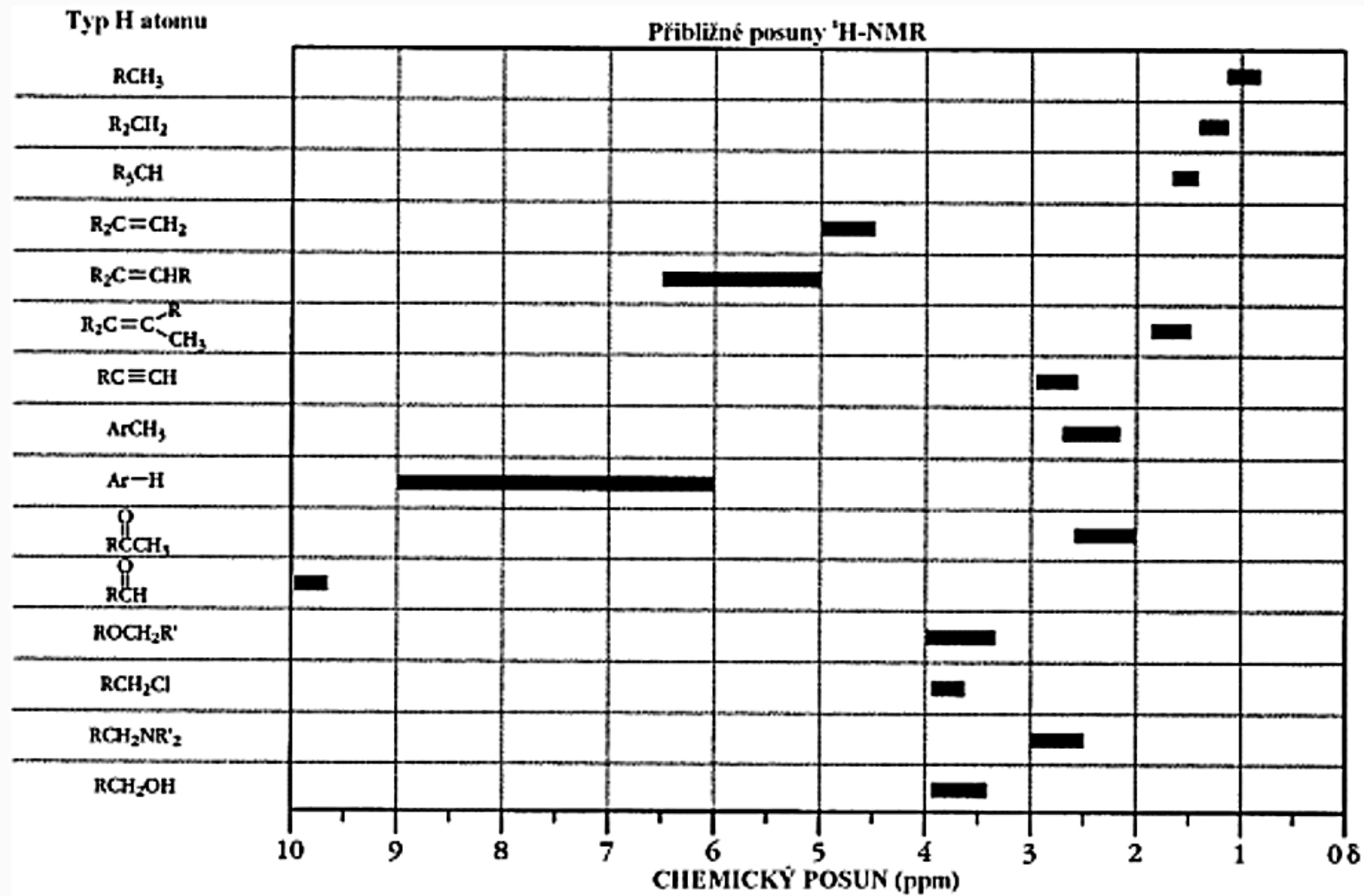
NMR CEITEC



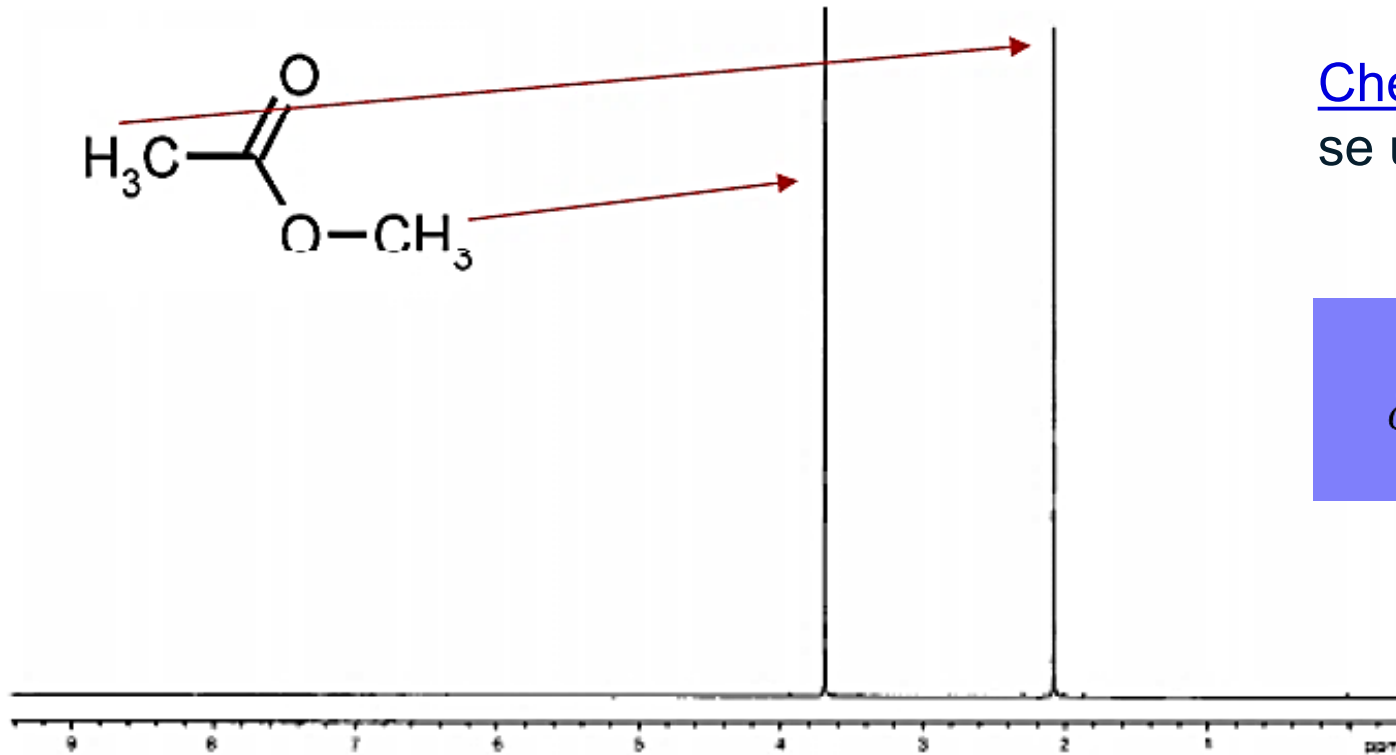
MRI, nuclear magnetic imaging

NMR spektrum – chemický posun





NMR spektrum – chemický posun

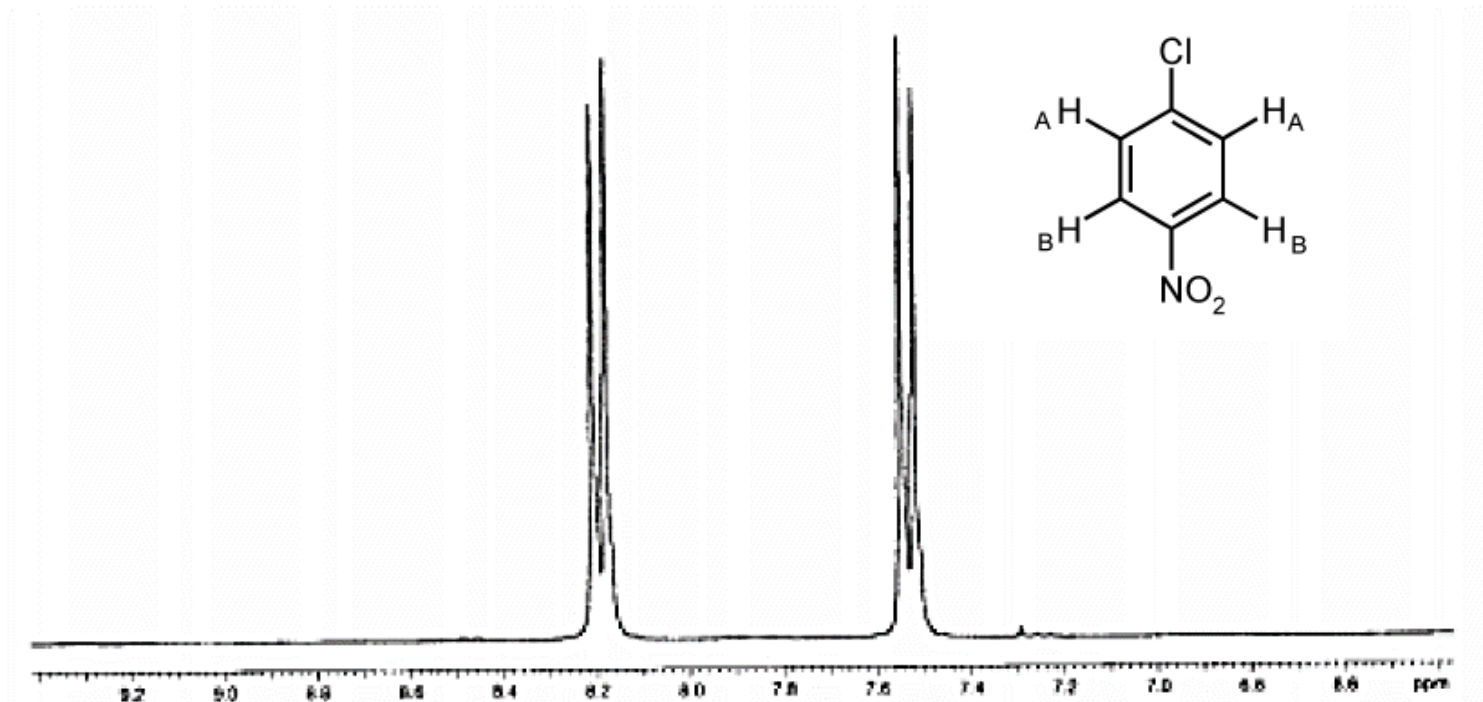


Chemický posun (δ)
se udává v jednotkách ppm

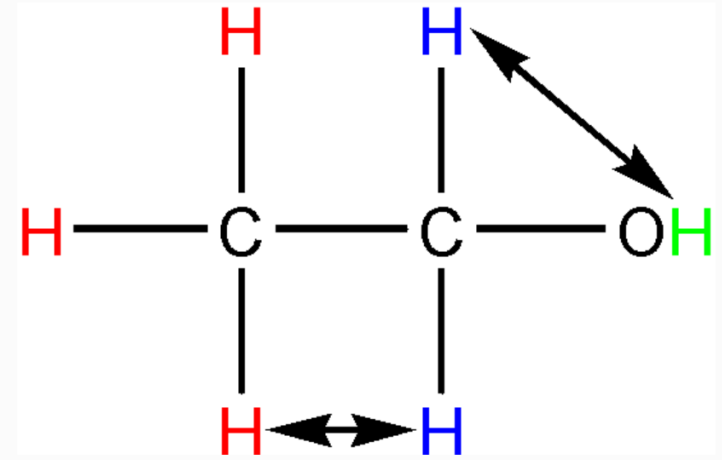
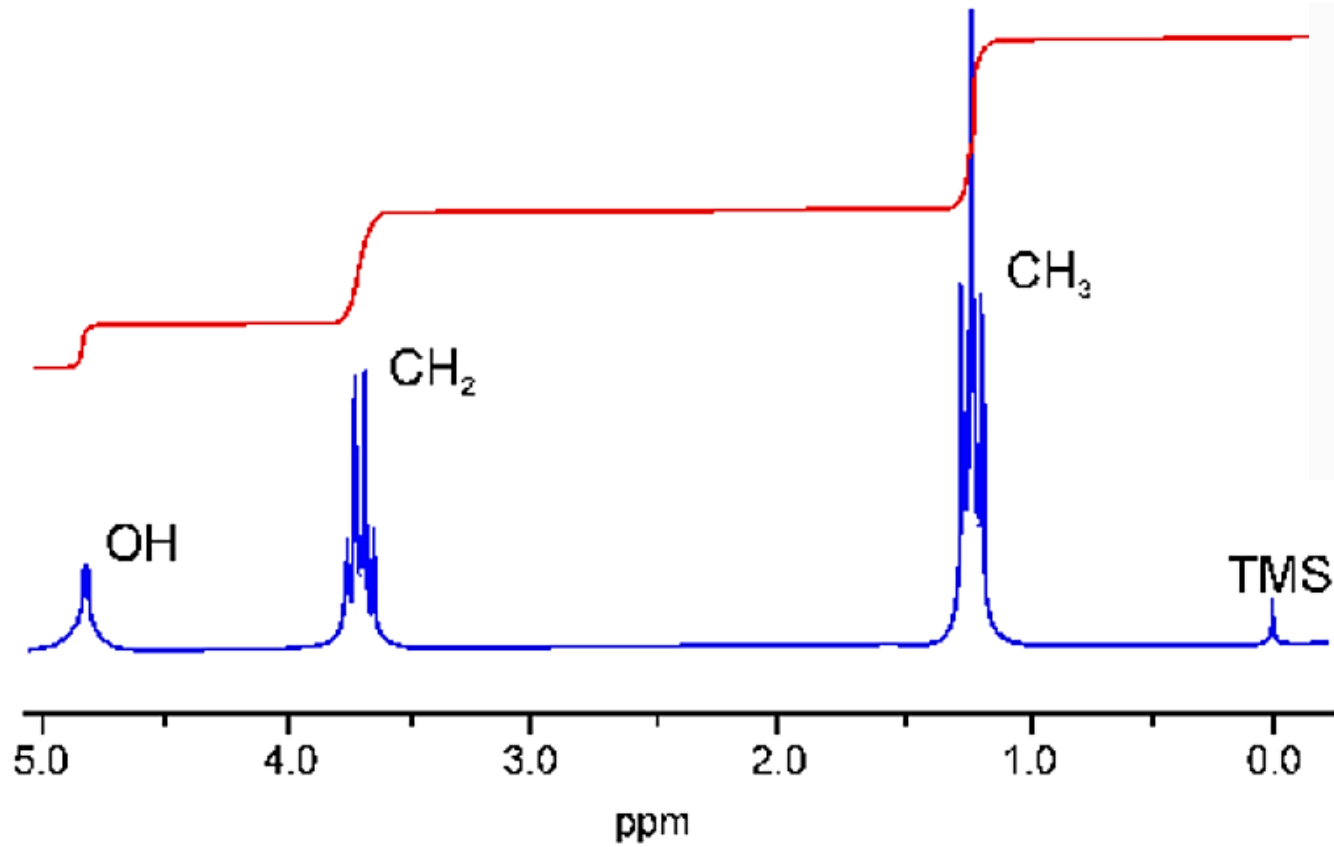
$$\delta = 10^6 \frac{\nu_x - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

NMR spektrum: spin-spinová interakce

- 1-chloro-4-nitrobenzen
- dva typy vodíků (H_A , H_B) s různým okolím
- H_A - ovlivňovány magnetickým polem vodíků H_B



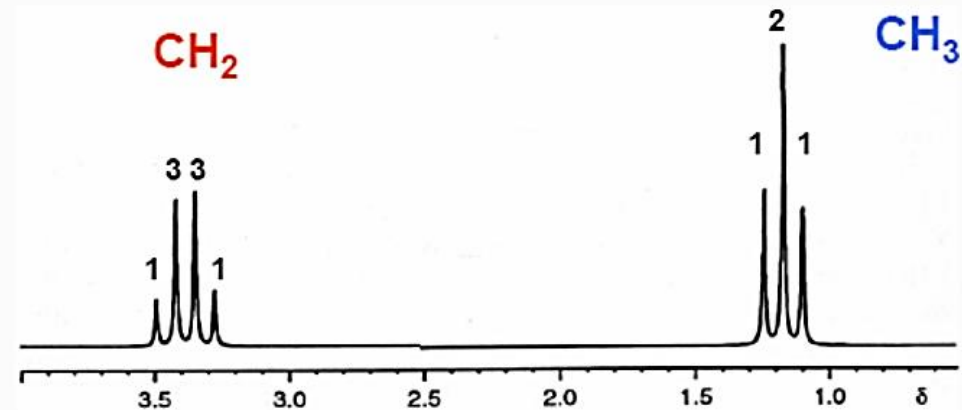
NMR spektrum: spin-spinová interakce



NMR spektrum: spin-spinová interakce

– tzv. Pascalův trojúhelník

				1						
			1		1					
		1		2		1				
	1		3		3		1			
1		4		6		4		1		
1	5		10		10		5		1	
1	6	15		20		15	6		1	



M U N I
P E D

Instrumentální metody analytické chemie

Kapilární elektroforéza (capillary electrophoresis)

Úvodem ...

- elektromigrační separační metoda – založena na rozdílné migrační rychlosti elektricky nabitých částic v elektrickém poli



$$E = \frac{U}{l_c}$$

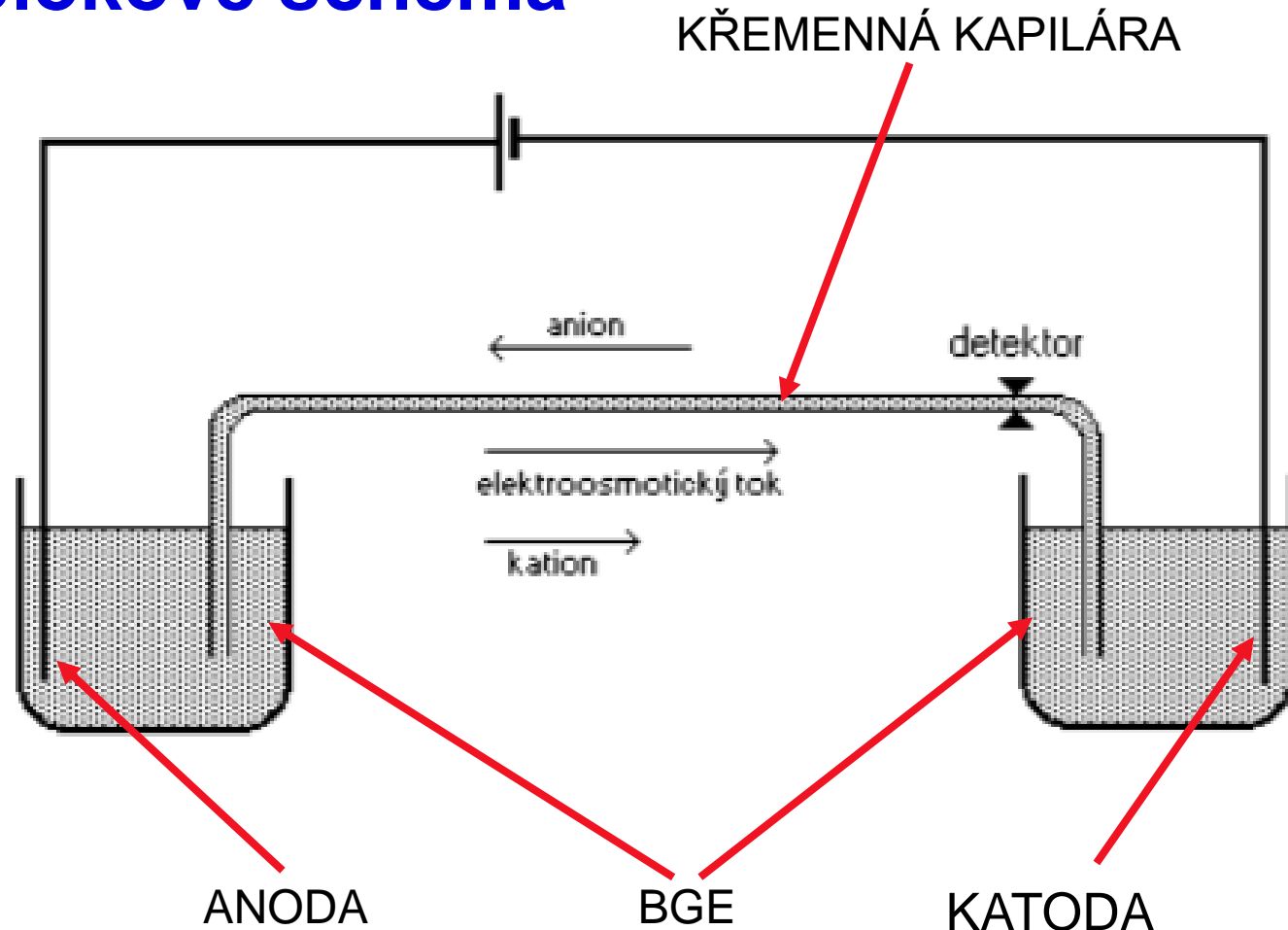
rychlost iontu

$$\mu_i = \frac{v_i}{E}$$

elektroforetická mobilita



Blokové schéma



BGE
(background electrolyte)
= základní elektrolyt

2 jevy:

migrace iontů (ionty putují k opačně nabitě elektrodě)
elektroosmóza

elektroosmotický tok
(EOF, electroosmotic flow)

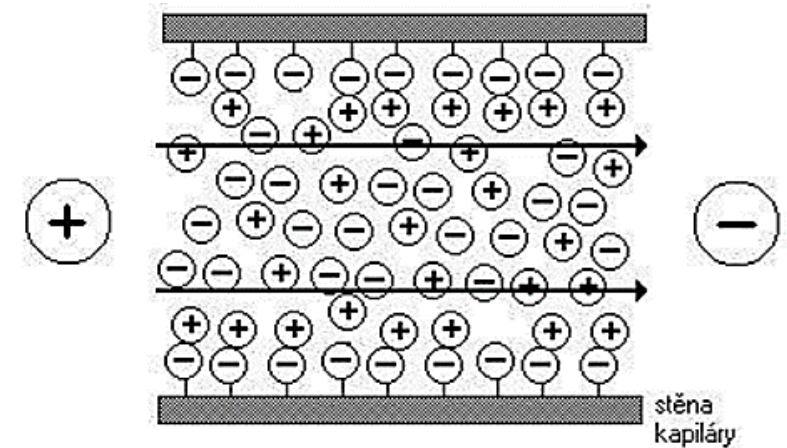
křemenná kapilára

porvchové silanolové skupiny
-SiOH
-SiO⁻

pH > 3 je rychlost EOF větší než rychlost migrace většiny iontů

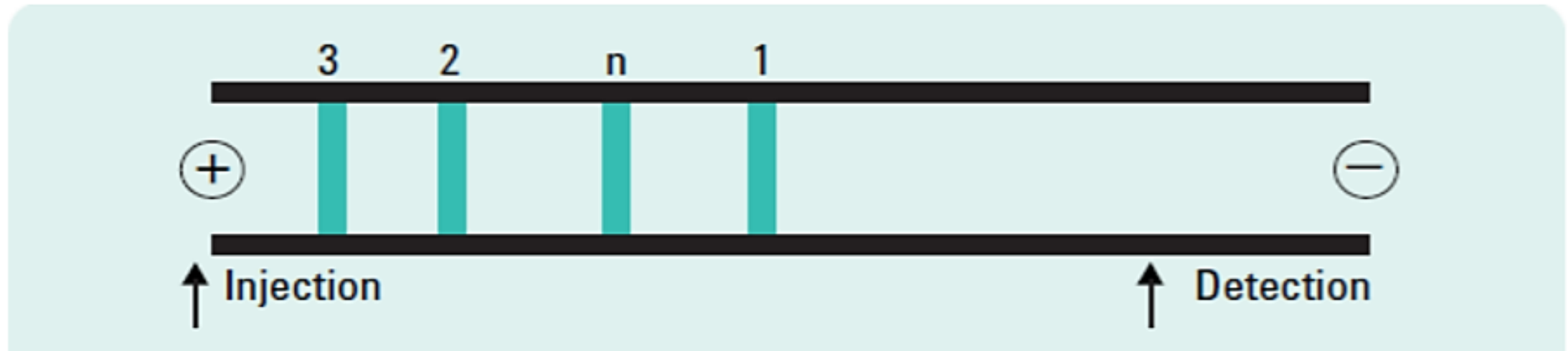
Elektroosmotický tok

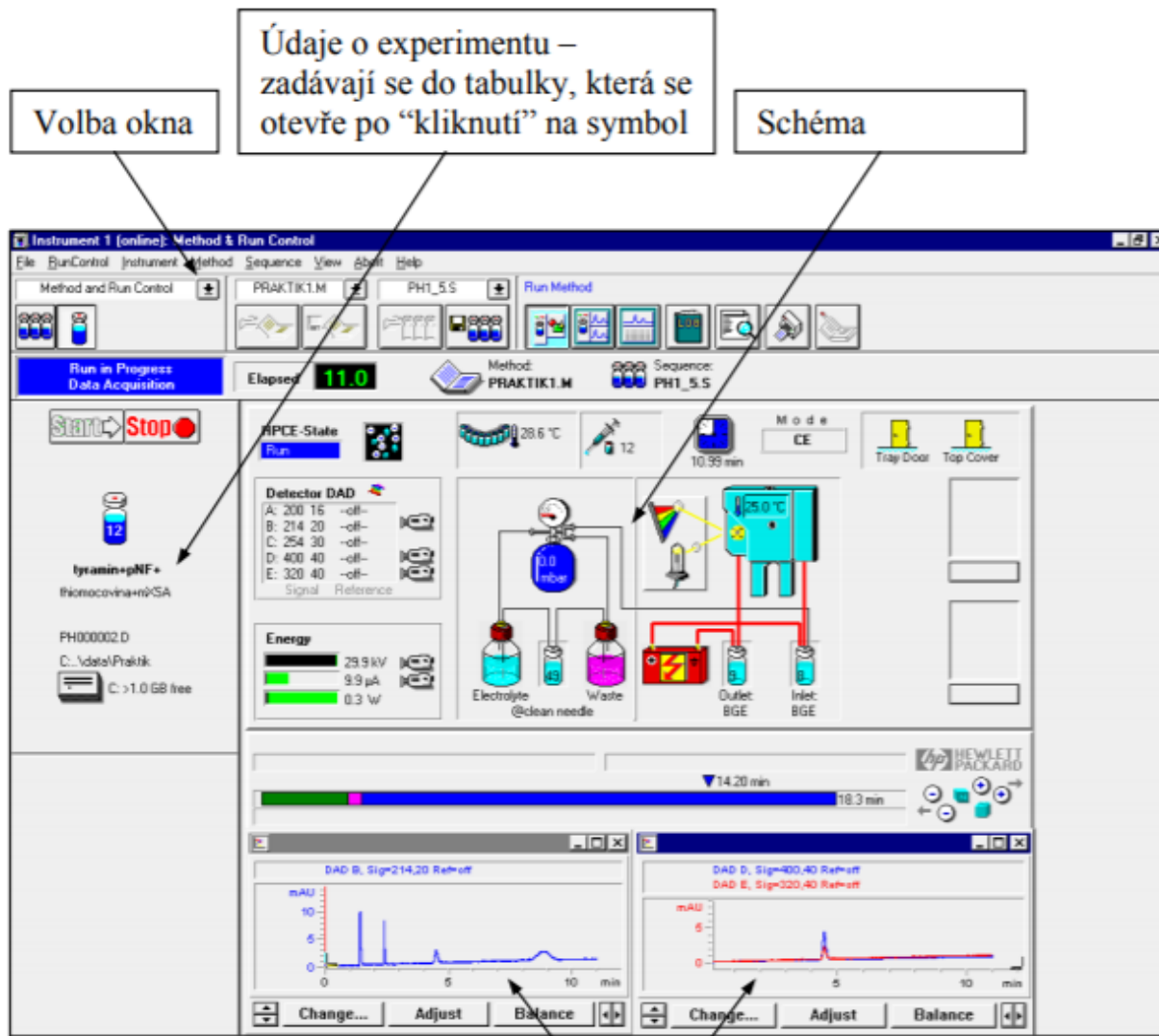
- elektroosmóza způsobuje tok celého roztoku, **tzv. elektroosmotický tok**
- **jedna z hybných sil elektroforézy**
- při $\text{pH} > 3$ se ionizují silanové skupiny na vnitřní straně kapiláry
tato vnitřní strana se chová, jako by měla záporný náboj
- \rightarrow přitahování kationtu putujících se katodě,
ale vzhledem k malým rozměrům kapiláry (průměr menší než 1 mm) dochází k strhávání aniontu, které poté také putují ke katodě (tento předpoklad neplatí, pokud pohyblivost aniontu je větší, než pohyblivost elektroosmózy)
- rychlost elektroosmózy je po celé délce kapiláry stejná
- **díky elektroosmotickému toku, lze separovat kationty i anionty zároveň**



Elektroosmotický tok

- seřazení složek analytu do jednotlivých zón:
- 1 kationty urychlené EOF
- n neutrální látky pohybující se rychlostí EOF
- 2,3 anionty opoždující se za EOF



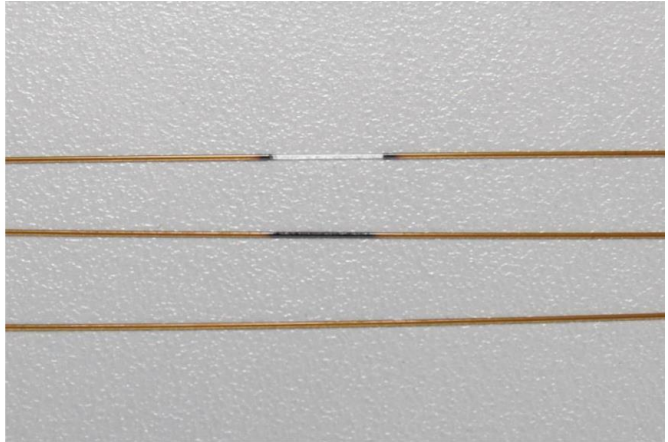


Údaje o experimentu –
zadávají se do tabulky, která se
otevře po “kliknutí” na symbol

Volba okna

Schéma

“ On line “ okna zobrazují aktuálně signál
detektoru , tzn. že zobrazují signál i během
jednotlivě zadávaných příkazů -



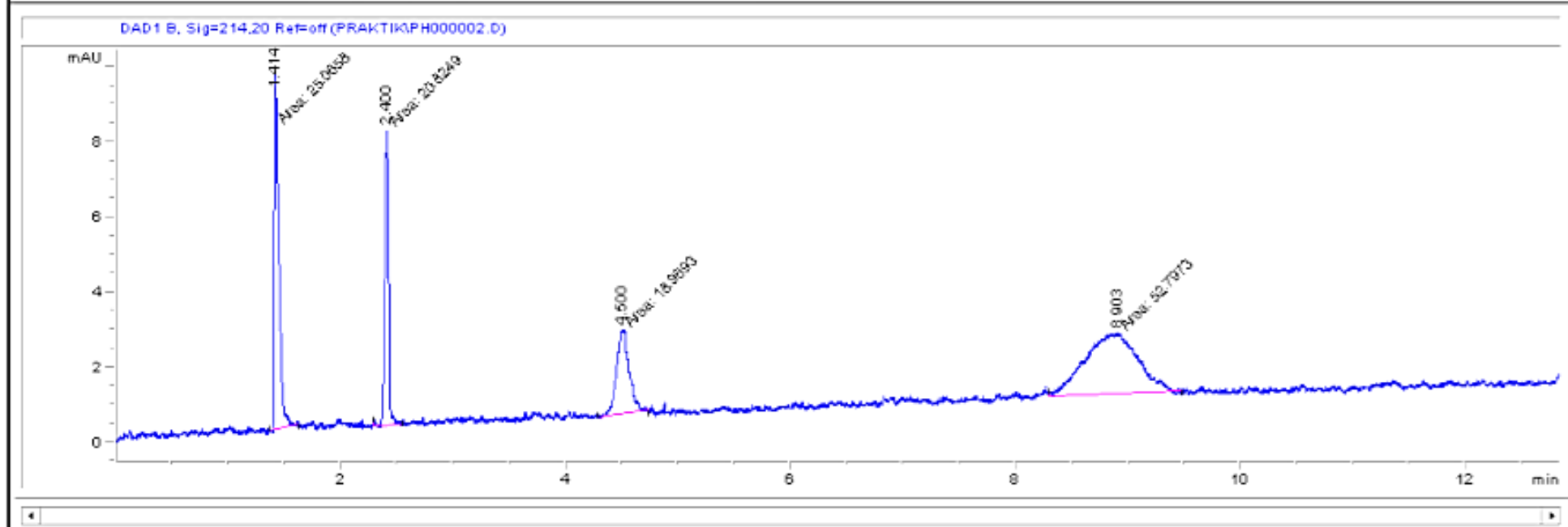
křemenná kapilára



kazeta

Data Analysis PH000002.D PRAKTIK1.M Integration / Report Short

DAD1 B, Sig=214.20 Ref=off (PFR) [Tools, Zoom, Pan, etc.]



File Information	
CE-File	PH000002.D
File Path	C:\HPCHEM\1\DATA\PRAKTIK\
Date	23-Mar-01, 12:58:13
Sample	tyramin+pNF+
Sample Info	thiomocovina+mXSA
Barcode	
Operator	Jana
Method	PRAKTIK1.M
Analysis Time	12.833 min
Sampling Rate	0.0008 min (0.048 sec), 15400 datapoints

#	Time	Area	Height	Width	Symmetry
1	1.414	25.1	9.7	0.0431	0.222
2	2.4	20.8	7.9	0.0441	0.807
3	4.5	19	2.2	0.1408	0.861
4	8.903	52.8	1.6	0.5447	1.001

M U N I
P E D

Instrumentální metody analytické chemie

Optické metody – refraktometrie, polarimetrie, nefelometrie, turbidimetrie

Refraktometrie

- metoda pro měření **indexu lomu** látek pevných, kapalných i plyných, při které se využívá **mezního úhlu lomu, resp. úplného odrazu světla**
 - index lomu je charakteristickou veličinou látek, je znakem jejich čistoty a pomocí něho lze určit také koncentraci
- ↓
- kvalitativní, tak kvantitativní analýza (ověřování čistoty pevných nebo kapalných látek)
 - refraktometr

Refraktometrie

– index lomu

– absolutní index lomu **N**

$$N = \frac{c}{v}$$

– relativní index lomu **$n_{1 \rightarrow 2}$**

$$n_{1 \rightarrow 2} = \frac{v_1}{v_2}$$

– Snellův zákon

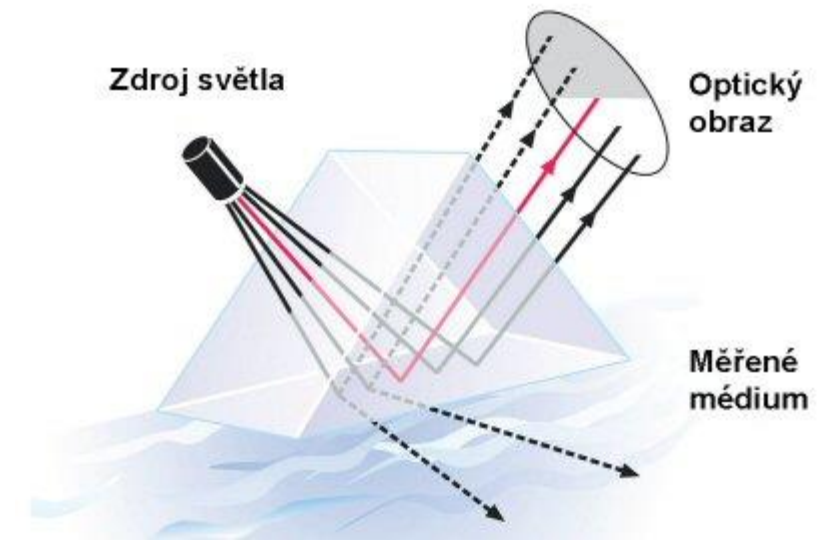
$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

$$n_{1 \rightarrow 2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_{vzd \rightarrow 2}}{n_{vzd \rightarrow 1}}$$

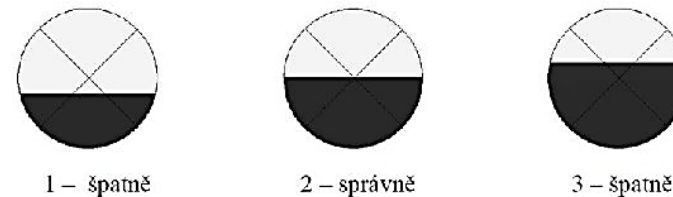
Refraktometr

Abbeův suchý refraktometr

pro měření postačí pár kapek vzorku, který se nakápně mezi 2 hranoly



Abbého refraktometr



- Určení rozhraní – stupnice n
- Ostrost – disperze – mono x polychromatické světlo



Další typy:
Ruční
Ponorný

Polarimetrie

- využívá se schopnosti opticky aktivních látek stáčet rovinu polarizovaného světla doprava nebo doleva
- **lineárně polarizované světlo** – kmitá v jedné rovině proložené paprskem (elektrická složka v jedné, magnetická složka ve druhé, na ni kolmé rovině)
- **kruhově polarizované světlo** – elektrický (a magnetický) vektor koná rotační pohyb ve směru šíření paprsku
- **opticky aktivní látky** – nelze ztotožnit s jejich zrcadlovým obrazem, asymetrické centrum (nejčastěji asymetrický uhlík)

Polarimetrie

– Měrná otáčivost

$$[\alpha]_D^{20}$$

- rovná se úhlu otočení roviny polarizovaného světla pro jednotkovou tloušťku kyvety a jednotkovou koncentraci roztoku
- charakterizuje opticky aktivní látku
- udává se pro teplotu 20 °C a vlnovou délku 589,3 nm (sodíkový dublet)
- klesá s rostoucí teplotou

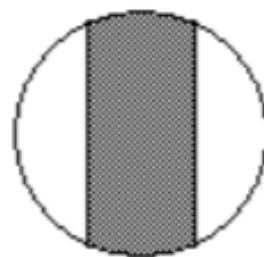
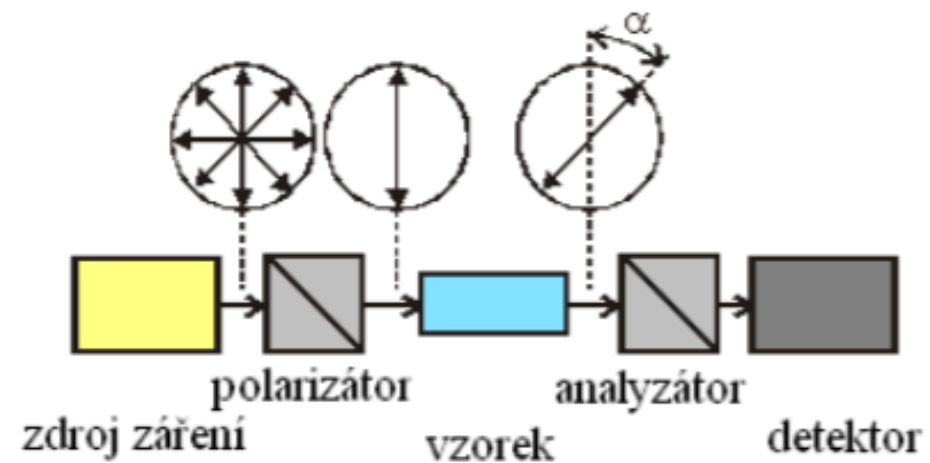
Polarimetrie

- úhel otočení je přímo úměrný délce kyvety a koncentraci opticky aktivní látky

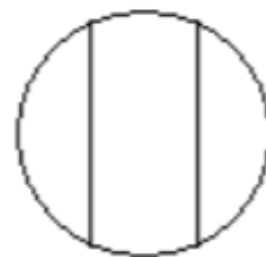
$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot c$$

- α úhel otočení roviny polarizovaného světla
- l tloušťka vrstvy opticky aktivní látky v dm
- c koncentrace látky v g/cm³

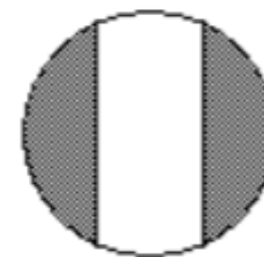
Polarimetr



nevyrovnáno



vyrovnáno



nevyrovnáno

Použití

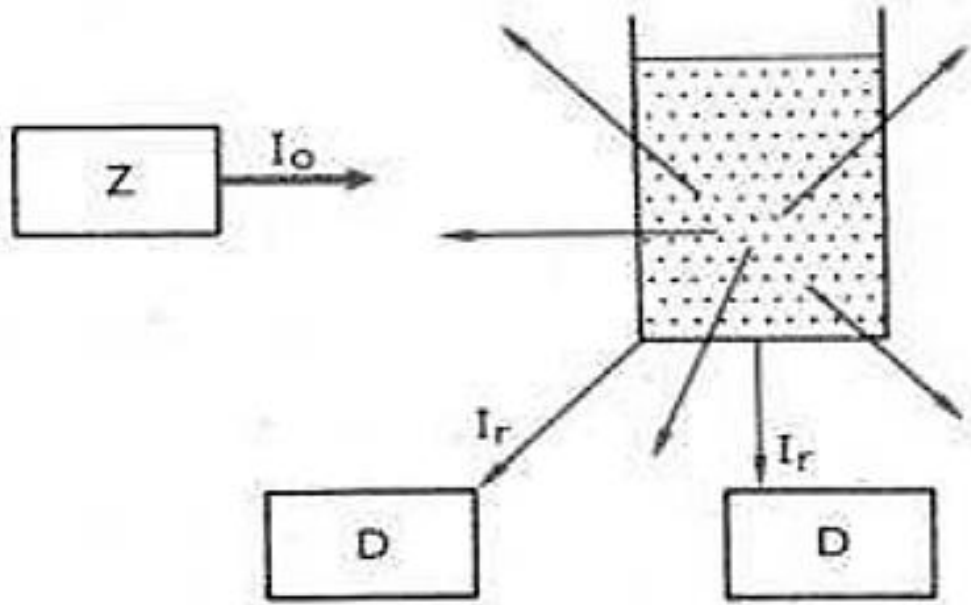
- využívá se ke kontrole čistoty chirálních látek
- cukrovarnictví a potravinářství
- v klinické praxi – bílkoviny v moči, ve farmacii a biochemii pro stanovení steroidů, vitamínů a alkaloidů



Nefelometrie

- optická nespektrální metoda založená na měření záření rozptýleného vzorkem
- rozptýlené světlo vychází z roztoku všemi směry a měří se pod úhlem odlišným od směru dopadajícího záření
- konvenční nefelometry – halogenová nebo xenonová výbojka
- optika přístrojů obsahuje navíc interferenční filtr
- detektor nastaven pod úhlem 70° až 90°

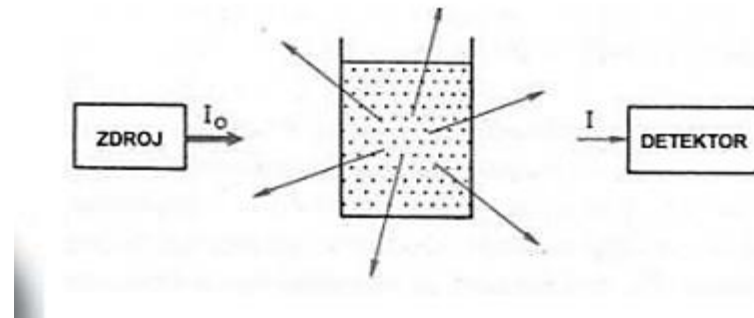
Nefelometrie



stanovení látek přítomných v malé koncentraci,
často v klinických laboratořích

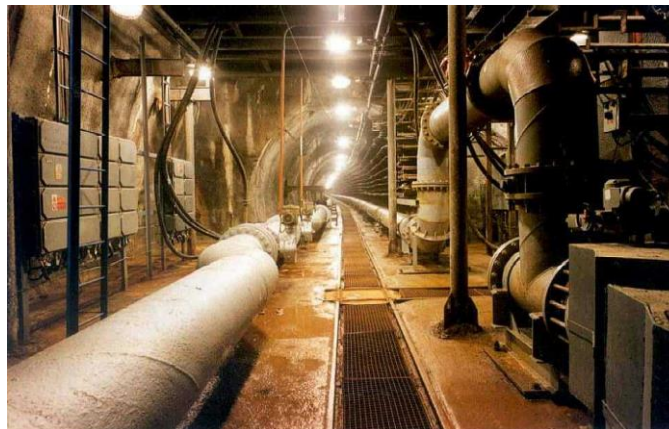
Turbidimetrie

- optická nespektrální metoda založená na měření záření prošlého vzorkem
- měří se tzv. stupeň zákalu (turbidita)
- měření se provádí v přímém směru v ose světelného paprsku zdroje



Nefelometrie a turbidimetrie

- v praxi se používá technika kalibrační křivky
- turbidimetrie vhodná pro měření vzorků s velkým obsahem částic
- nefelometrie slouží ke stanovení látek přítomných v malé koncentraci
- metody lze aplikovat pro kapalně i plynné vzorky
- častá jsou použití v klinických laboratořích
- pomocí obou metod se provádí sledování znečištění vzduchu (kouře, mlhy, aerosolů a vod
- ve vodárenské praxi se provádí turbidimetrické stanovení síranu po vysrážení ve formě jako nerozpustného BaSO_4



M U N I
P E D

Instrumentální metody analytické chemie

Elektroanalytické metody – elektrogravimetrie, coulometrie

Elektrogravimetrie a coulometrie

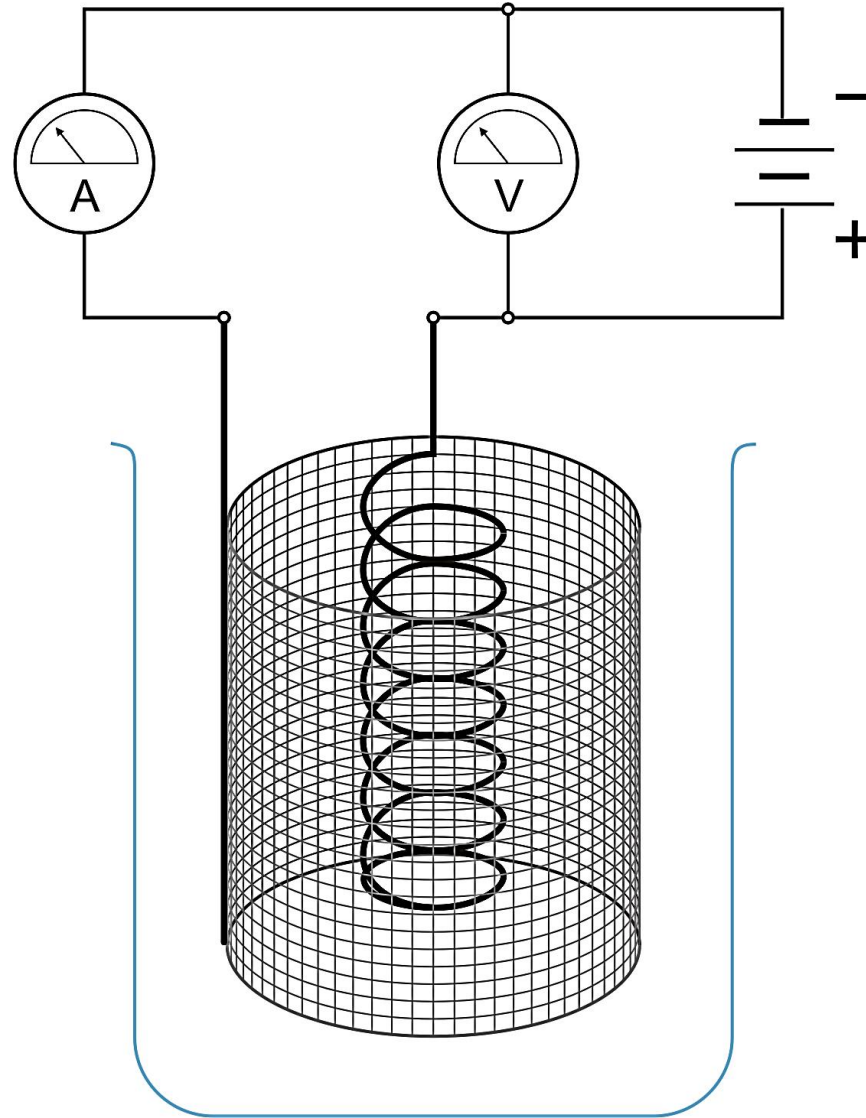
- dochází v důsledku elektrolýzy probíhající na pracovní elektrodě ke kvantitativní přeměně analytu přítomného v elektrochemické cele
- elektrogravimetrie – analyt je stanoven z hmotnosti látky vyloučené na pracovní elektrodě
- coulometrie - analyt je stanoven z velikosti náboje prošlého elektrodou
- **společné vlastnosti metod:**
 - kvantitativní přeměna analytu
 - a) vyčerpávající elektrolýzou (oxidace či redukce)
 - b) chemickou reakcí s látkou vznikající elektrolyticky na elektrodě

Faradayův zákon

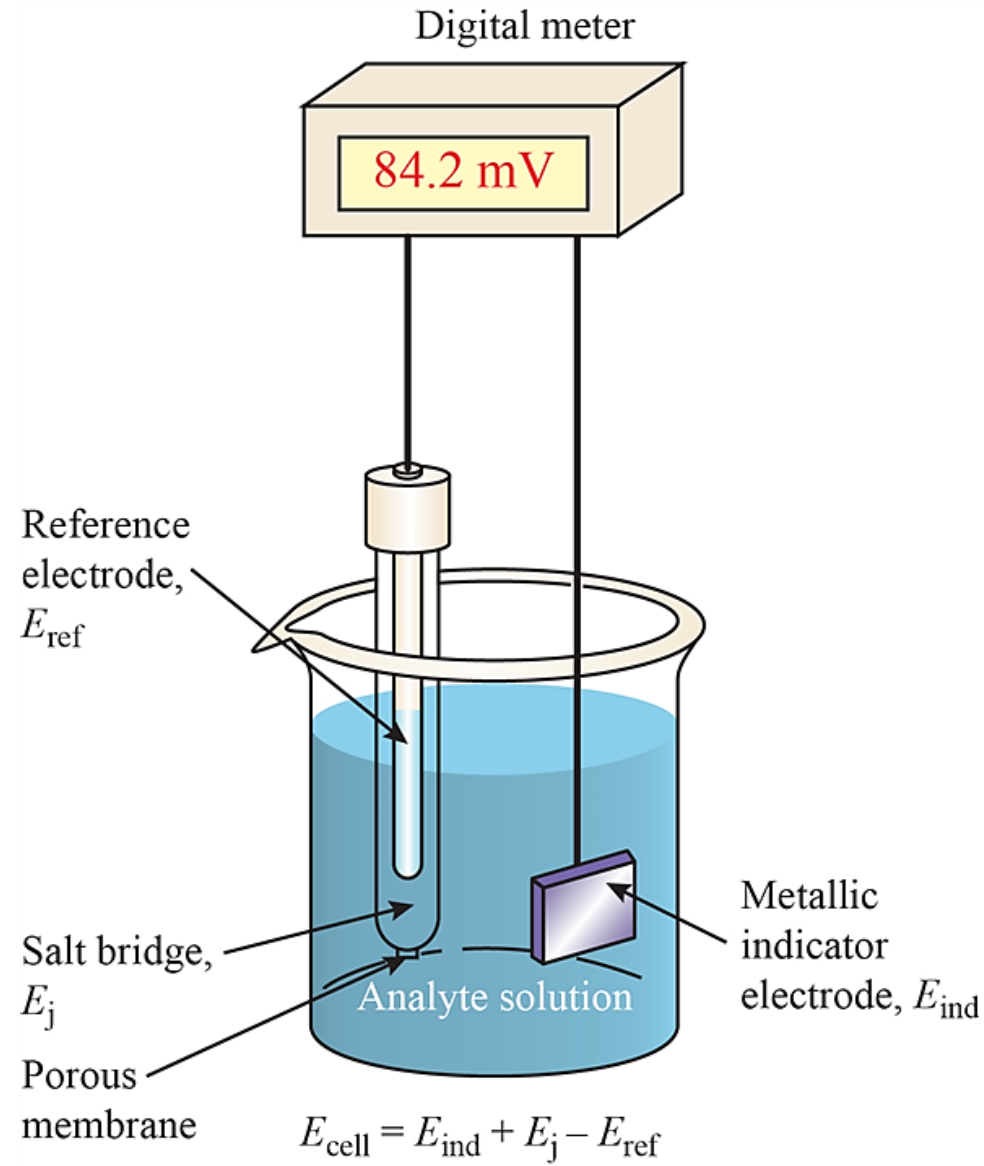
$$m = M Q / n F$$

- pracovní elektrody – velkoplošné, Pt síťka či plech, rtuťová "louže",
- pomocné elektrody – Pt, C (oddělené od pracovního prostoru cely)
- základním transportním mechanismem analytu k elektrodě – konvekce
- metody lze považovat za absolutní, nevyžadují kalibraci
- při coulometrii musí elektrolýza probíhat **se 100% proudovou účinností**

Elektrogravimetrie



Coulometrie



Instrumentation of potentiometric technique

M U N I
P E D

Instrumentální metody analytické chemie

Elektrochemické metody – voltametrie, potenciometrie, konduktometrie, polarografie

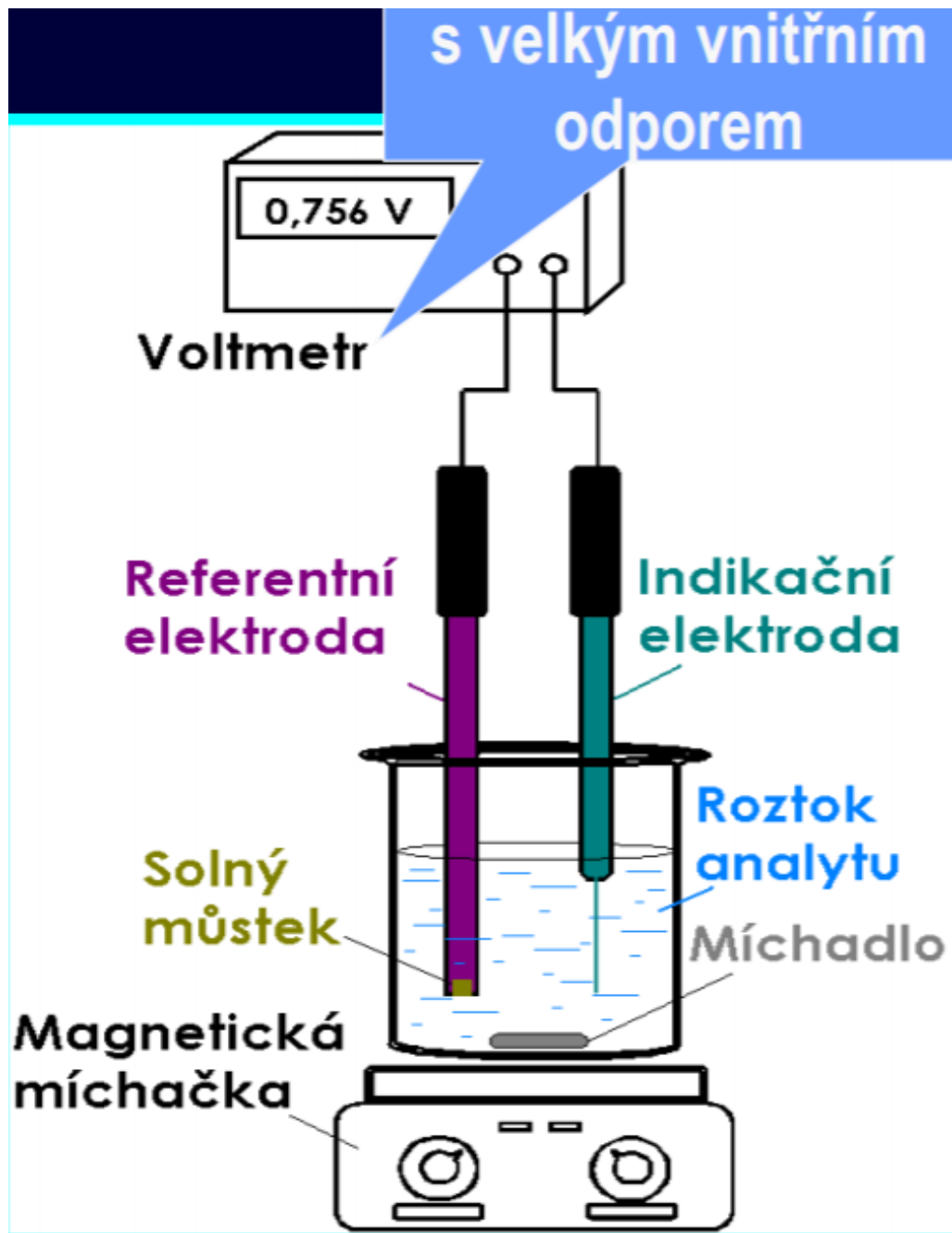
Voltametrie

- měřena závislost protékajícího elektrického proudu na vloženém potenciálu
- elektrochemický článek – tzv. voltametrická cela – obsahuje pracovní elektrodu (tvořena z tuhých materiálů) a referenční elektrodu (nejčastěji argentchloridová, kalomelová či merkurosulfátová)
- transport elektroaktivní látky je k povrchu elektrody zprostředkován třemi ději:
 - migrace
 - konvekce
 - difuze
- pozn. amperometrie/amperometrická titrace

Potenciometrie

- používaná ke stanovení koncentrace látek z napětí elektrochemického (galvanického) článku, který je tvořen pracovní elektrodou ponořenou do analyzovaného vzorku a referenční elektrodou, která je spojena s analyzovaným vzorkem solným můstkem
- **Bez protékajícího proudu!**
- přímá potenciometrie – měření pH roztoků
- nepřímá potenciometrie – potenciometrické titrace

Potenciometrie



Konduktometrie

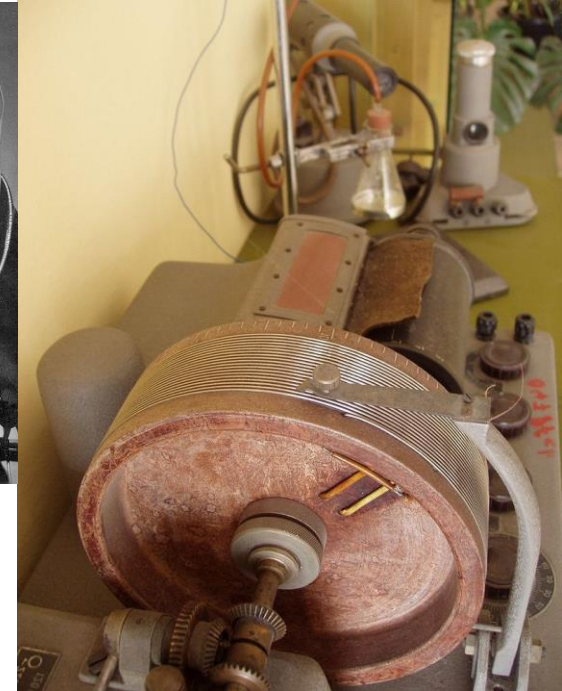
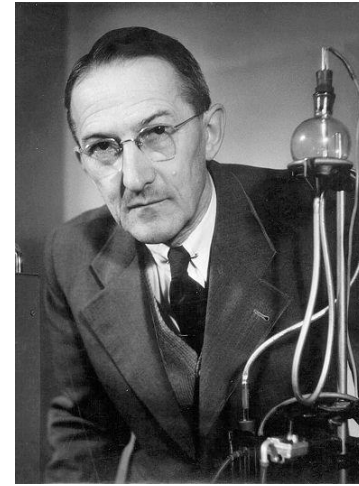
- jedna z nejstarších elektroanalytických metod
- není selektivní a není založena na redoxní reakci
- měření vodivosti roztoků (migrace iontů v roztoku)
- konduktometr
- konduktometrická cela



látka	měrná vodivost ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	teplota (K)
voda (H ₂ O)	$4 \cdot 10^{-6}$	300
kyselina chlorovodíková (HCl)	$1 \cdot 10^{-6}$	300
tetrachlormetan (CCl ₄)	$4 \cdot 10^{-16}$	300
vodný roztok HCl (10^{-4} mol/litr)	$4 \cdot 10^{-3}$	300
vodný roztok HNO ₃ ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/litr)	$1 \cdot 10^{-2}$	300

Polarografie

- roku 1922 objevil český akademik Jaroslav Heyrovský
- v roce 1924 sestrojil se svým japonským žákem M. Shikatou polarograf = přístroj, který automaticky zaznamenává křivky závislosti proudu na napětí při elektrolýze roztoku vzorku
- v roce 1959, jakožto první Čech, obdržel Nobelovu cenu za chemii
- sleduje závislost procházejícího elektrického proudu na potenciálu
- využívána rtuťová kapková elektroda jako pracovní elektroda
- výhody: pravidelné odkapávání čisté rtuti, která vytváří v roztoku nový povrch, který není téměř ovlivněn předchozí polarizací, elektroda nepodléhá jevům pasivace a otrav a lze ji pro své nepatrné rozměry používat i ve velmi malých objemech



Heyrovského polarograf

Polarografie

- podle průběhu nárůstu napětí vkládaného na elektrody a na způsobu odečítání elektrického proudu protékajícího mezi nimi existuje řada druhů provedení polarografické analýzy:
- **stejnoseměrná (normální) polarografie** – narůstá vložené napětí na pracovní elektrodě lineárně v čase (projevuje se i kapacitní proud, který je spojen se vznikem el. dvojvrstvy – nejvyšší na počátku růstu kapky)
- **vzorkované polarografie** – zaznamenání velikosti protékajícího proudu těsně před ukápnutím kapky

Polarografie

- normální a diferenční pulzní polarografie
- normální pulzní polarografie – na elektrodu pokaždé těsně před odkápnutím kapky rtuti vložen napěťový puls a hodnota proudu je odečítána před koncem pulsu
- na každou kapku je vložen jeden puls
- velikost pulsů se během měření navyšuje
- diferenční pulzní polarografie – na elektrodu se vkládá lineárně vzrůstající napětí s vloženými pravoúhlými pulsy
- pulsy opět vkládány těsně před odkápnutím kapky, proud vkládán těsně před koncem pulsu a těsně před vložením pulsu a následně je odečten

Použitá literatura

- Crouch S., Skoog D., Holler F., West M., Fundamentals of Analytical Chemistry. United States, 2013. 1072 s.
- Záruba K. a kolektiv., Analytická chemie (1.díl). VŠCHT Praha, 2016. 224 s.
- Holzbecher, Z. a Churáček J., Analytická chemie. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987. 663 s.
- Zýka J., Analytická příručka. 4. upr. vyd. Praha: SNTL, Nakladatelství technické literatury, 1988. 831 s.
- Klouda, P., Moderní analytické metody. 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava 2003. 132 s.
- Okáč A., Analytická chemie kvalitativní, Academia, Praha 1966.
- Dostál V., Šimek J., Důkaz některých anorganických iontů vybranými analytickými reakcemi, Skripta UP Olomouc, 2. upr. a dopl. vyd. Olomouc 2000. 76 s.
- Jančářová I., Jančář L., Analytická chemie. MZLU Brno, 2003, 195s.