

**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...

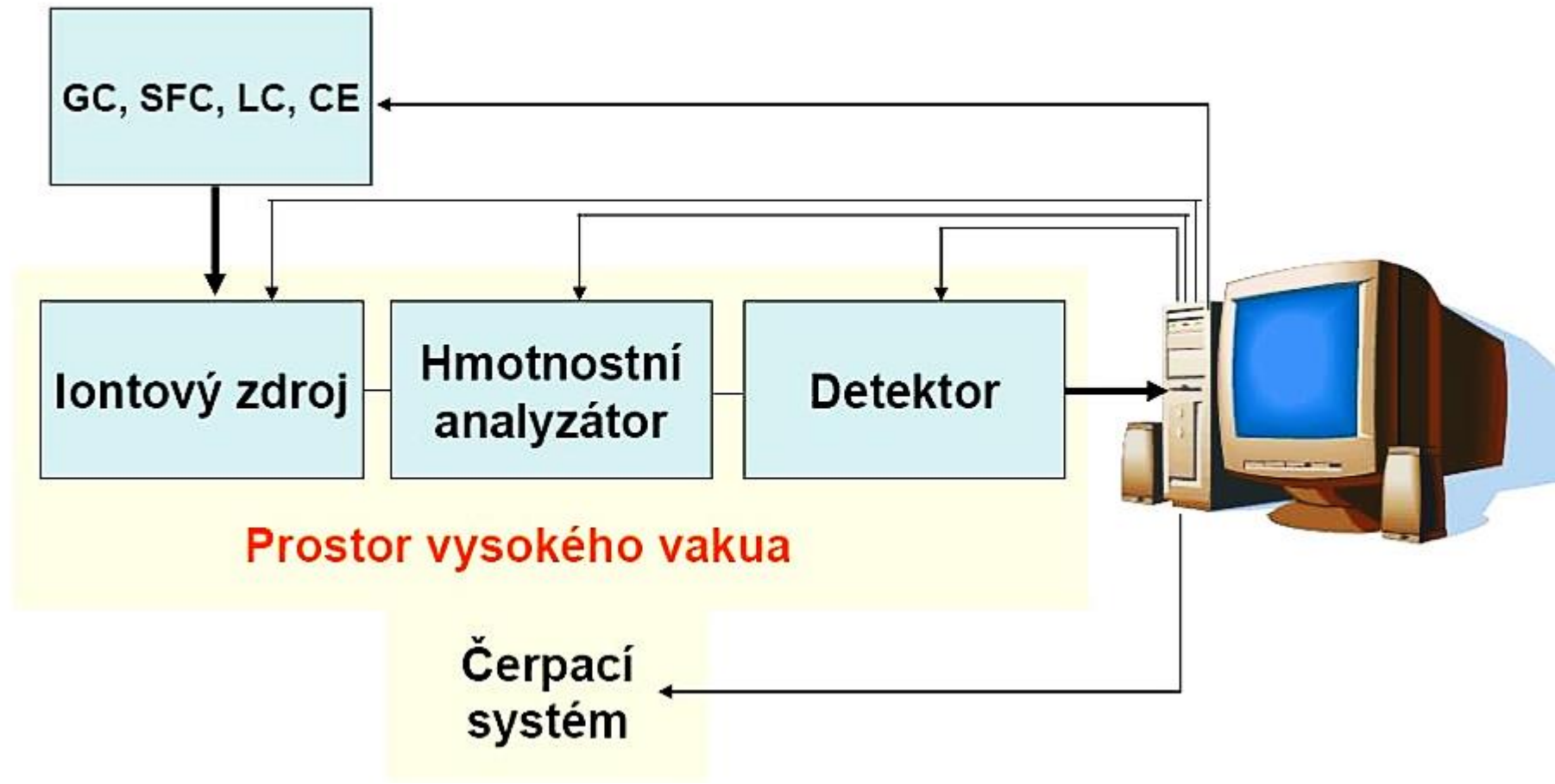
- **základní pík spektra** – pík s největší intenzitou ve spektru
- **ion prekurzoru** – ion, který reaguje za vzniku konkrétních produktových iontů – nepoužívá se termín "rodičovský ion"
- **produktový ion** – vzniká jako produkt po reakci z jednotlivých iontů prekurzoru – disociace (fragmentový ion) – 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

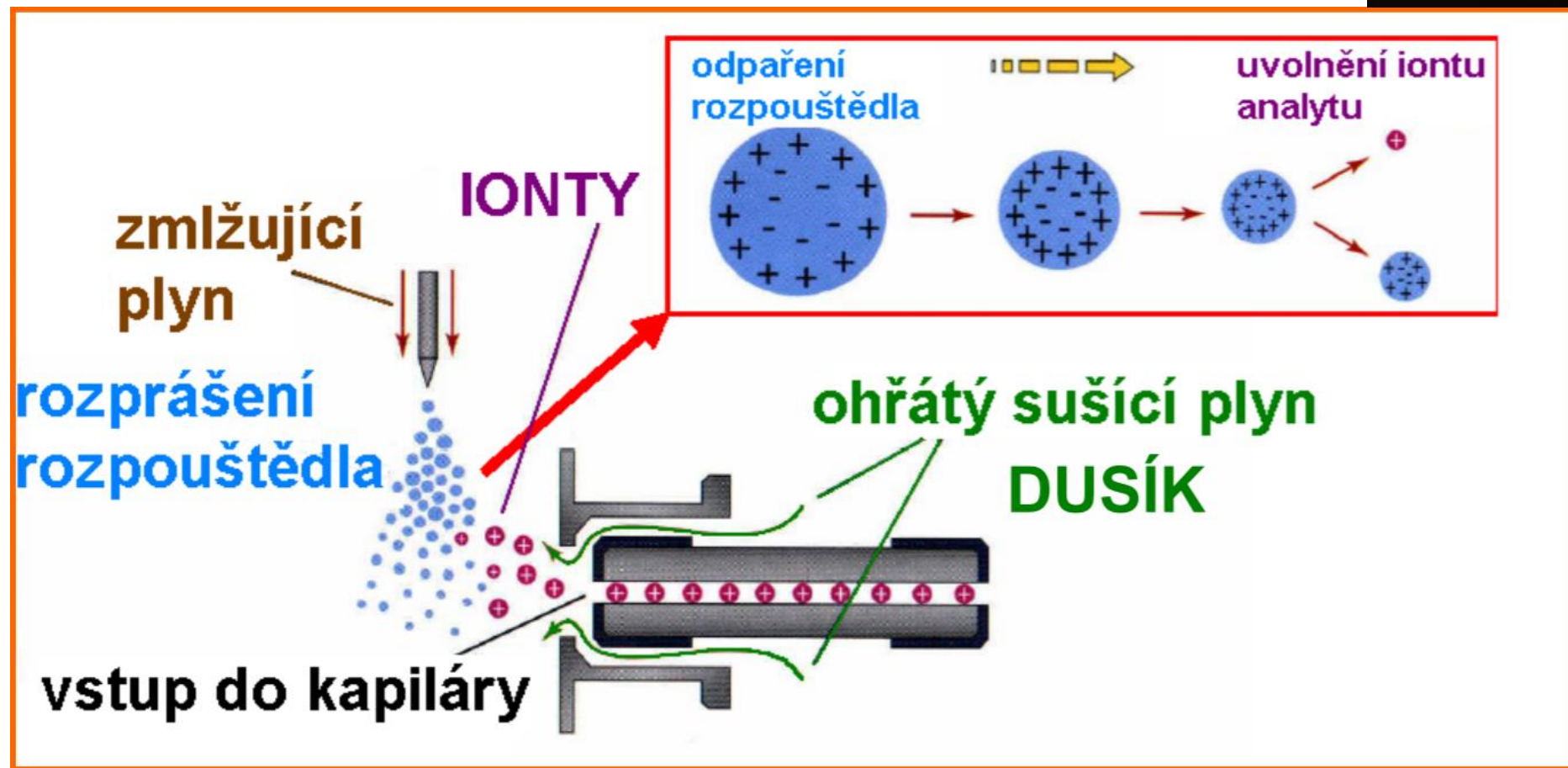
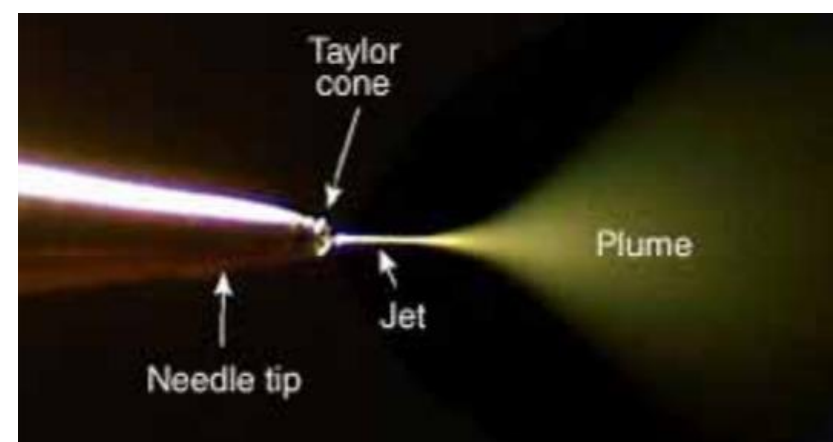
Název a zkratka techniky	Zdroj ionizační techniky	Vlastnosti spektra
Ionizace nárazem elektronu (EI)	Elektrony o vysoké energii	Intenzivní fragmentace
Chemická ionizace (CI)	Reaktivní částice reakčního plynu	Malá fragmentace, píky většinou při hmotnosti o jednotku vyšší
Ionizace odstřelováním urychlenými 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*)

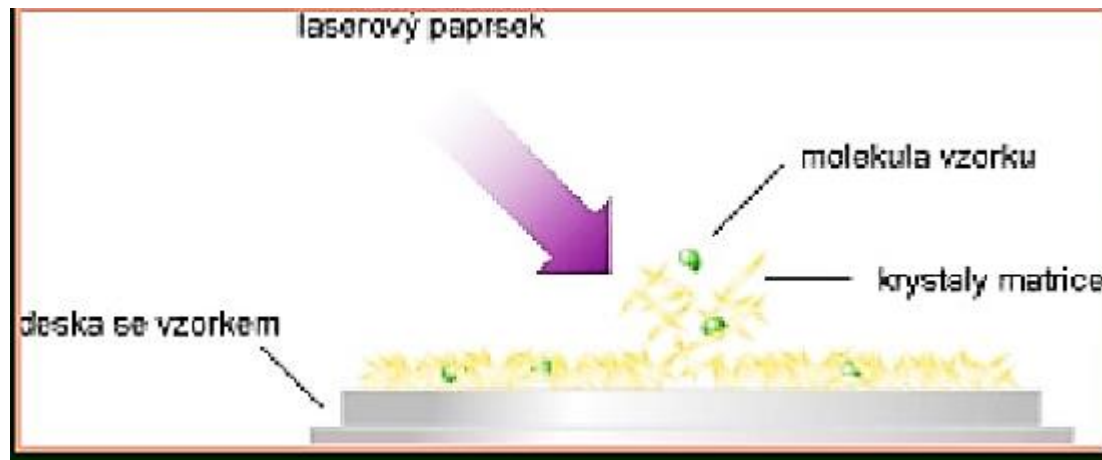
ESI (*electrospray ionization*)

# ESI



# MALDI

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

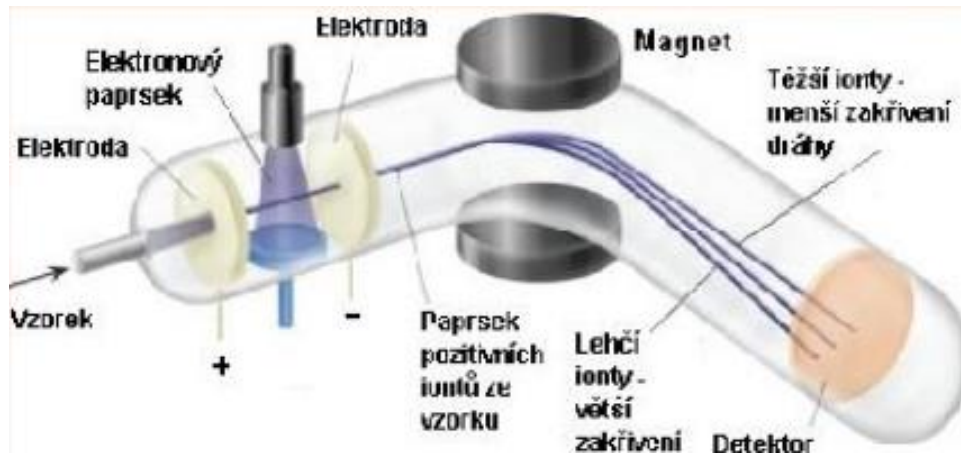


# Hmotnostní analyzátory = dělení iontů

- 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*)

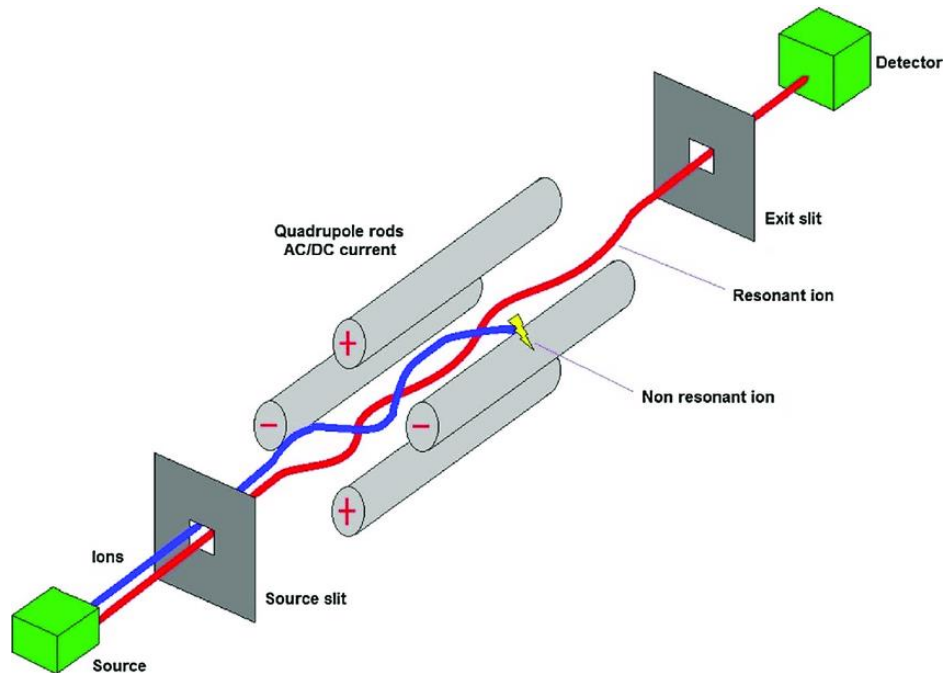
# Sektorové analyzátořy

- 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 nabitých částic se v magnetickém poli zakřívuje tím více, čím má vyšší náboj a nižší hmotnost
- pouze GC-MS



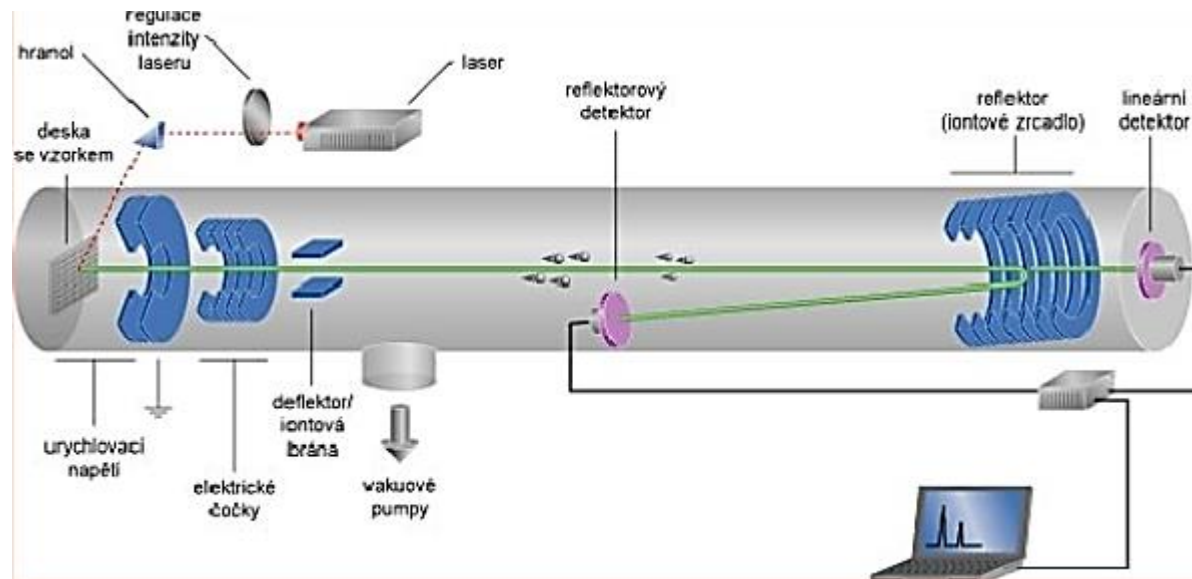
# Kvadrupolové analyzátořy

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



# Průletový analyzátor

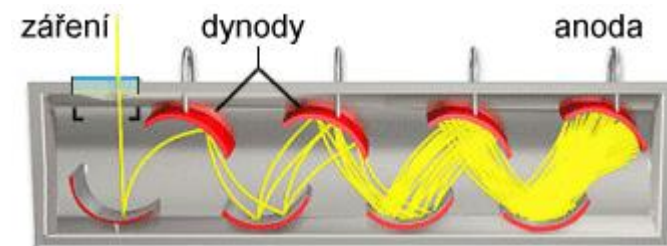
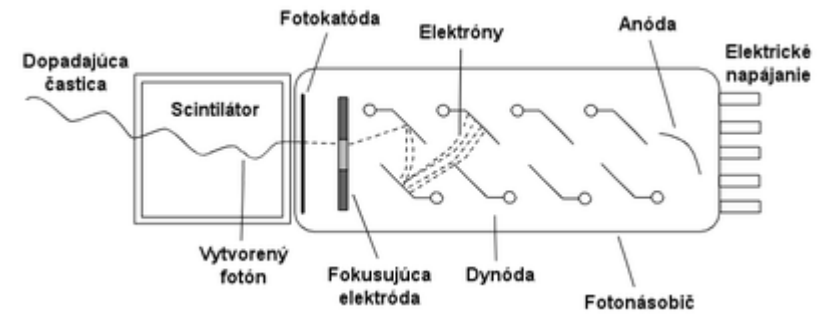
- detekuje hmotnosti ionizovaných molekul na základě doby jejich letu evakuovanou trubicí
- rychlosti letu závisí na hodnotách efektivního náboje  $m/z$
- v kombinaci s MALDI ionizací



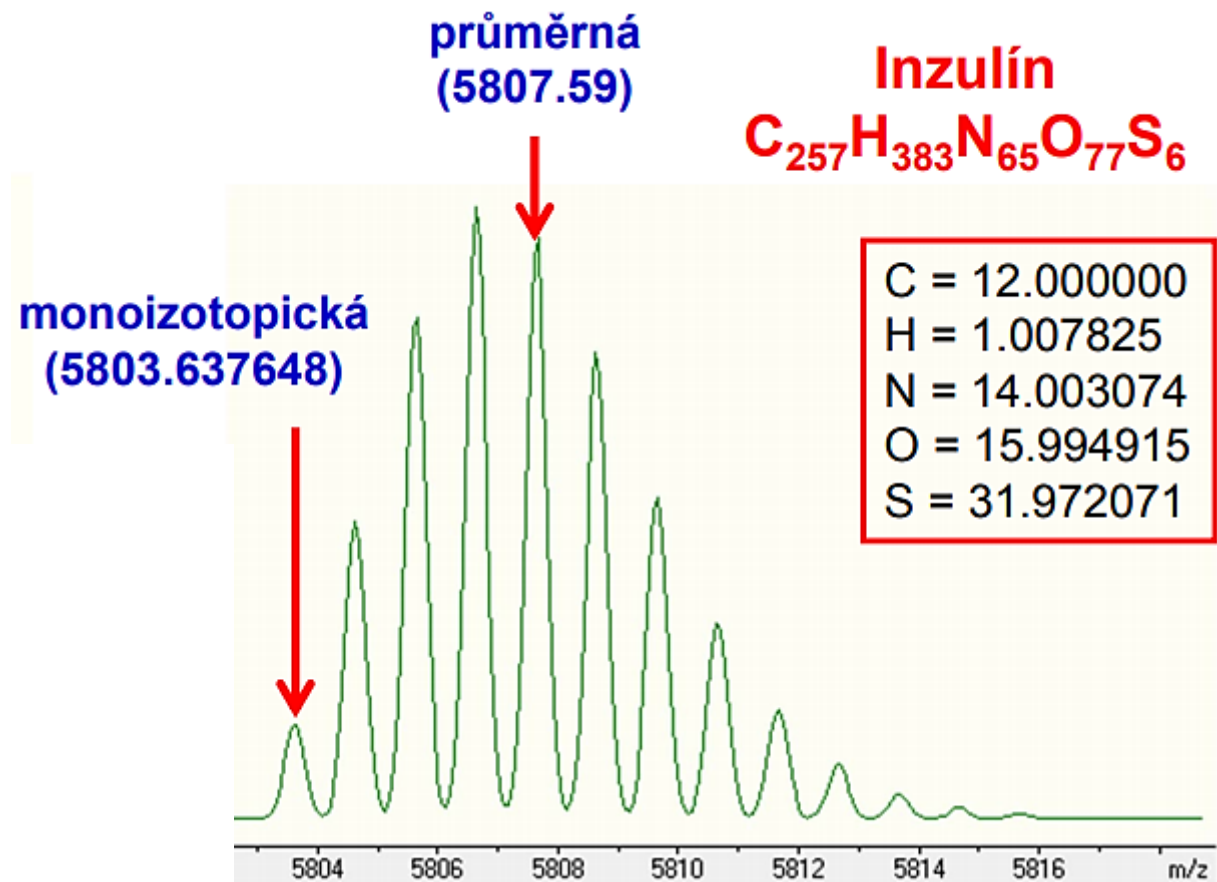
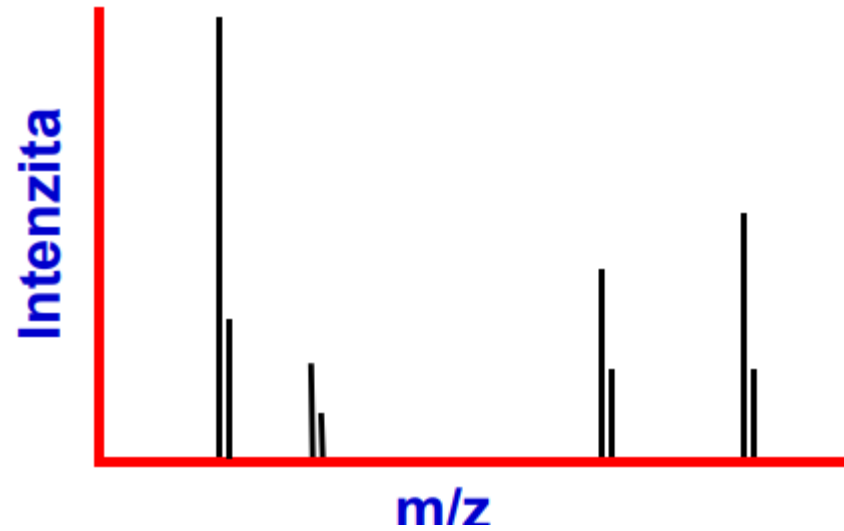


# Detektory

- 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 ...

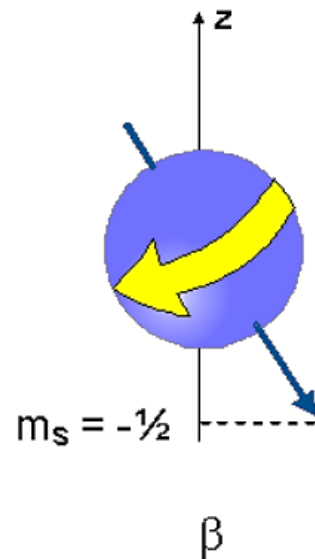
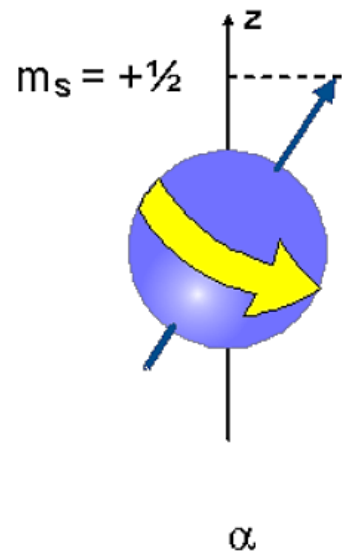
- absorpce elektromagnetického záření z mikrovlnné a radiofrekvenční oblasti  
 $\nu = 100\text{-}1000\text{ MHz}$  ( $\lambda = 3000\text{-}300\text{ mm}$ ) jádru některých atomů v molekulách analyzovaných látek (vzorků) umístěných v magnetickém poli  $\longrightarrow$  patří mezi spektroskopické metody (NMR spektroskopie)
- kvalitativní analýza: identifikace a řešení struktury organických sloučenin (nejčastěji využití  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ -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  $^1\text{H}$                       75,5 MHz pro  $^{13}\text{C}$                       25,4 MHz pro  $^{15}\text{N}$

# Fyzikální podstata

- základní podmínka: **nenulový jaderný magnetický moment  $\mu$**
- 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

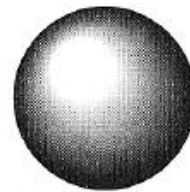
( ${}_4\text{He}$ ,  ${}_{12}\text{C}$ ,  ${}_{16}\text{O}$ )  $\rightarrow I = 0$

lichý počet protonů i neutronů

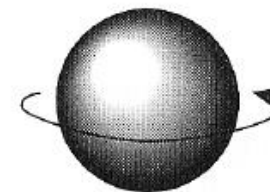
( ${}_2\text{H}$ ,  ${}_6\text{Li}$ ,  ${}_{10}\text{B}$ ,  ${}_{14}\text{N}$ )  $\rightarrow I = 1, 2, 3$

# Fyzikální podstata

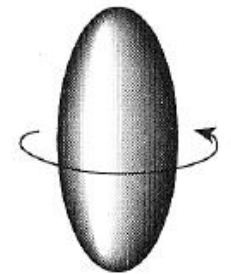
- typy jader:
- sudé A i Z
- ( $^4\text{He}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ )  $\rightarrow I = 0$
  
- **liché A nebo Z nebo obojí ( $\rightarrow I > 0$ )**
- spiny nejsou spárovány
- jádro rotuje, má magnetický moment
- $I = 1/2$  - např.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$
- 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  
 $I = 0$



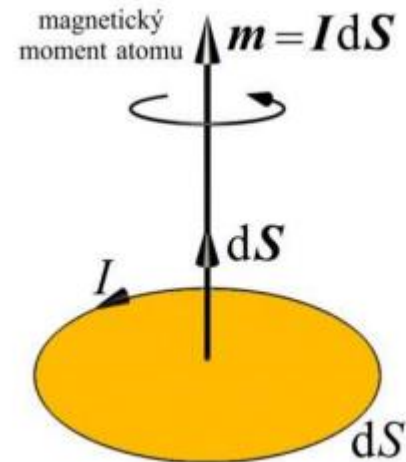
Spinning sphere  
 $I = \frac{1}{2}$



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

# Fyzikální podstata

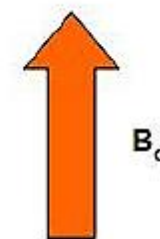
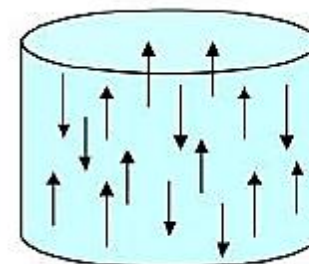
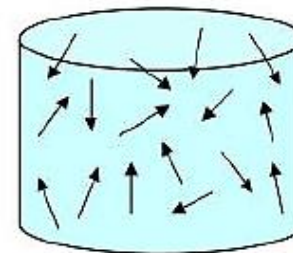
- magnetický moment -  $\mu$
- rotující náboje (tzn. atomová jádra s  $I > 0$ ) okolo sebe vytváří magnetické pole charakterizované magnetickým momentem
- vektorová veličina s velikostí a směrem
- různý pro různá jádra





# 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

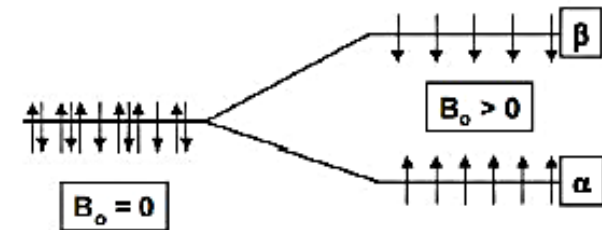
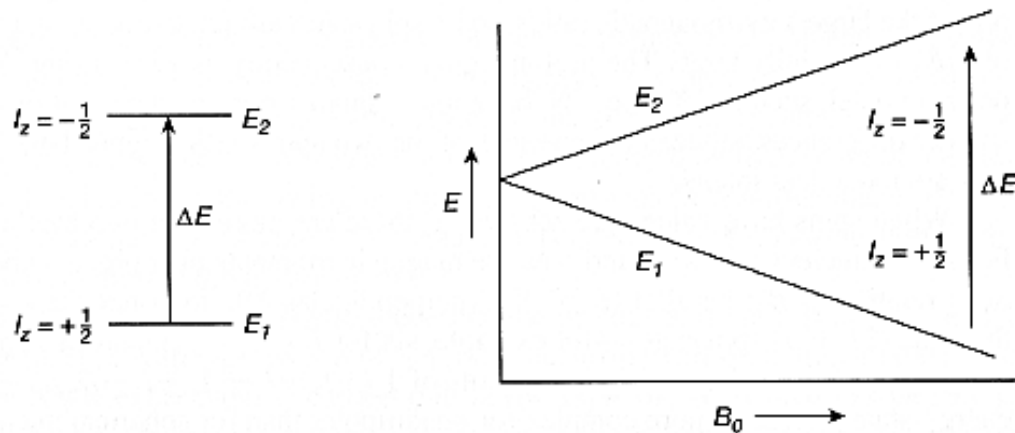
$$\Delta E = \gamma B_0 h / 2\pi$$

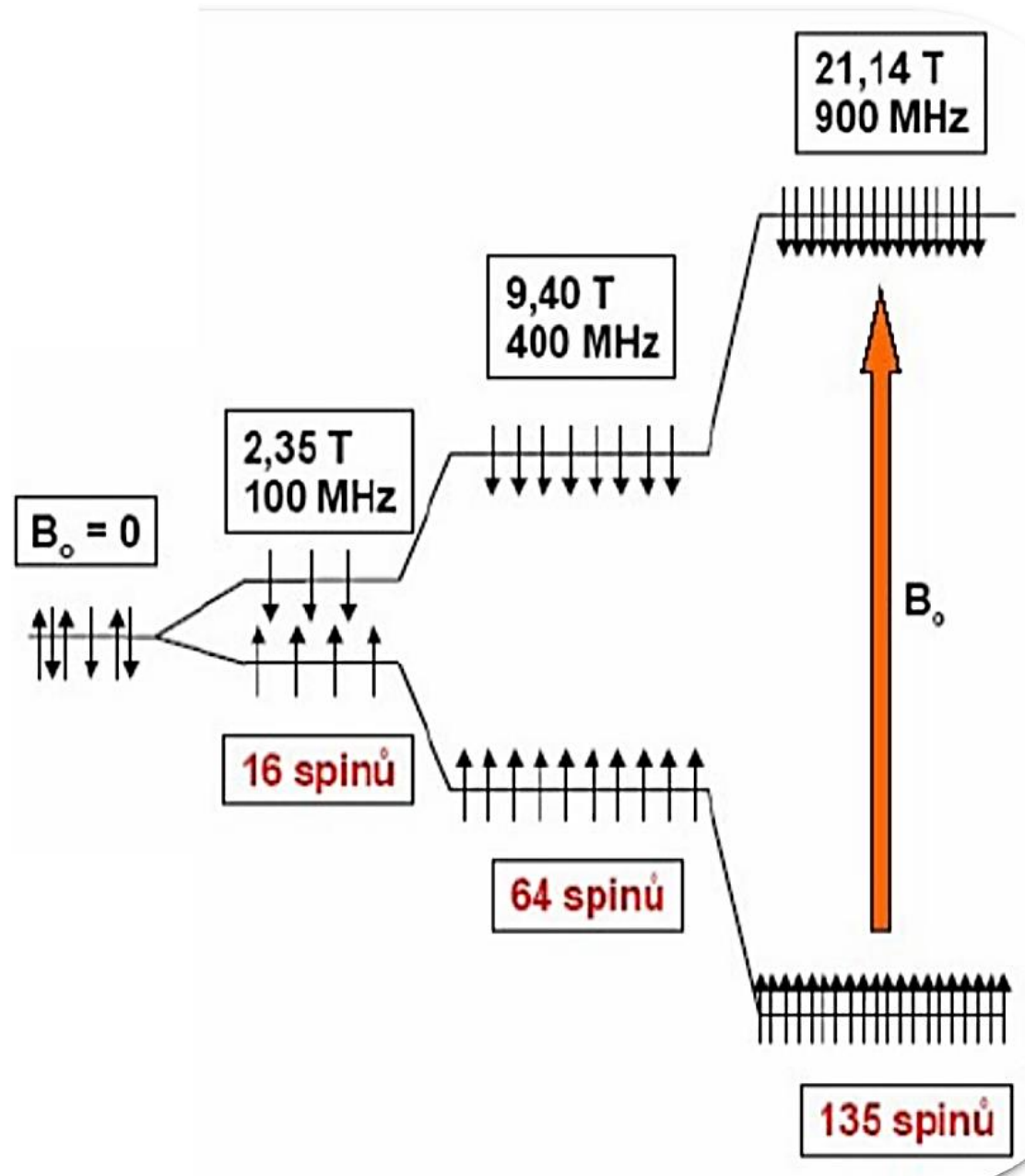
- vzdálenost energetických hladin

$\gamma$  – gyromagnetický poměr jádra

$B_0$  – indukce vnějšího magnetického pole [T]

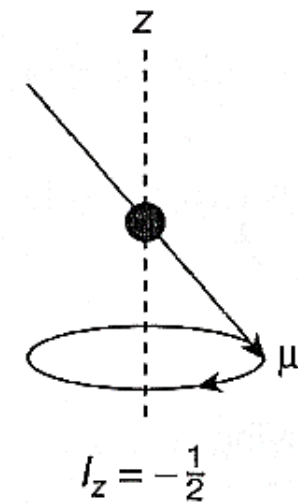
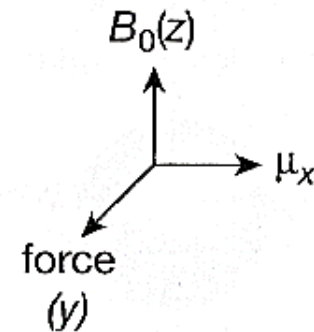
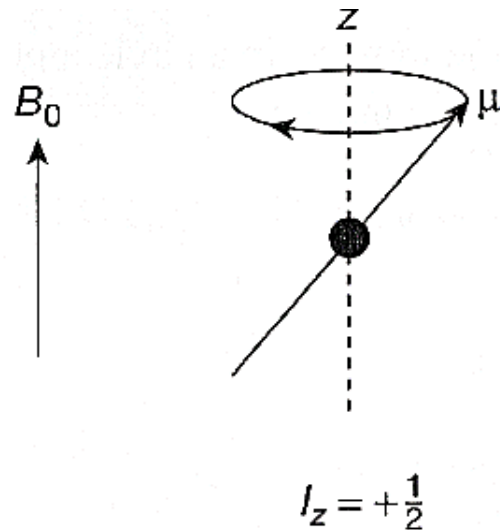
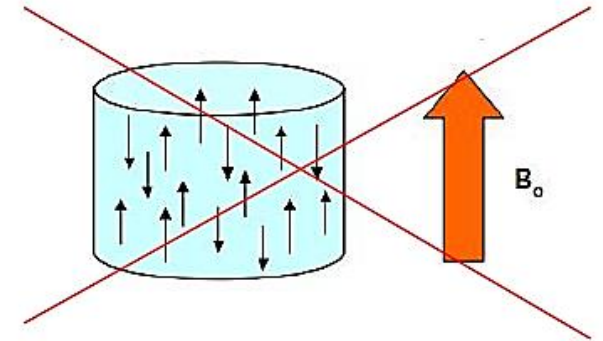
$h$  – Planckova konstanta,  $h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$  Js





# Magnetická rezonance jádra (NMR experiment)

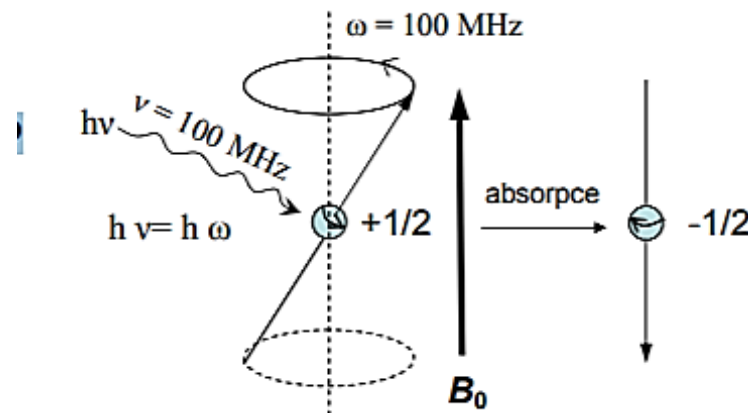
- **precesní pohyb**
- magnetický moment není rovnoběžný s vnějším magnetickým polem
- magnetický moment rotuje okolo osy z
- úhlová frekvence pohybu = Larmorova ( $\omega_0$ )
  
- obecně platí  $\omega = 2\pi \cdot \nu$



# Magnetická rezonance jádra (NMR experiment)

- **měníme  $\nu$**  – 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**

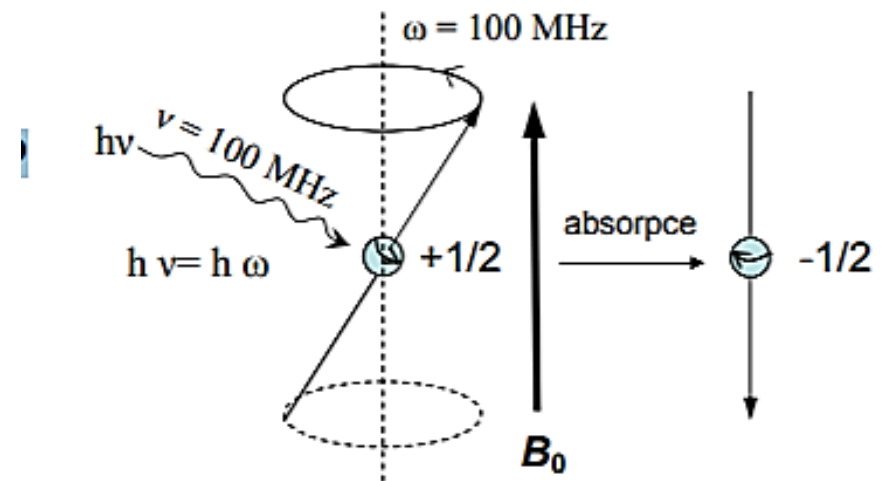
rezonanční podmínka

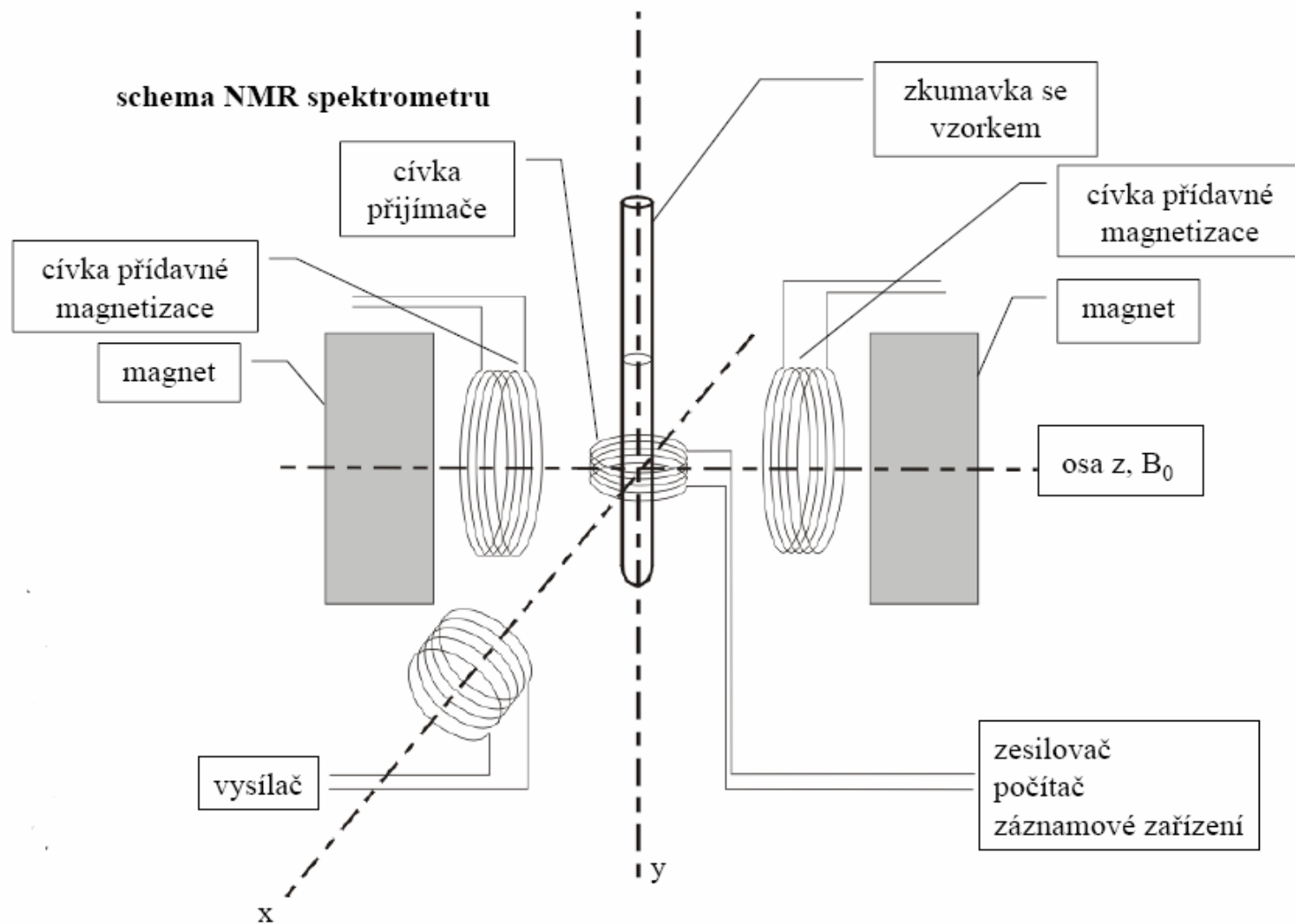


# Magnetická rezonance jádra (NMR experiment)

- jádro ve vnějším magnetickém poli ( $B_0$ ) → dva spinové stavy
- magnetické momenty rotují ( $\omega_0$ ) kolem osy z ve směru paralelním nebo antiparalelním s vnějším magnetickým polem
- na jádro působíme elektromagnetickým zářením ( $\nu$ ) (kolmo na směr vnějšího magnetického pole)
- **měníme  $\nu$**  - v určitém okamžiku je tato frekvence rovná Larmorově frekvenci

rezonanční podmínka





teplota -269 °C  
a méně

proud 100  
a více A

pole generované  
touto cívkou  
je 4 -18 T



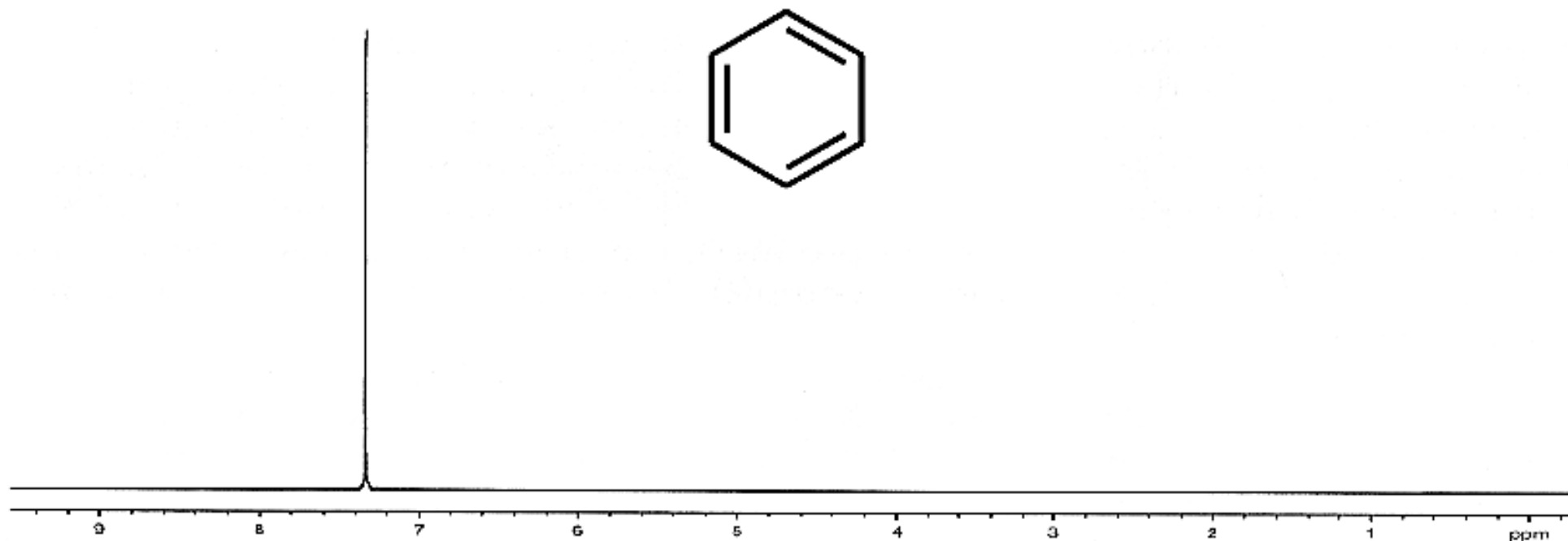
NMR CEITEC



MRI, nuclear magnetic imaging

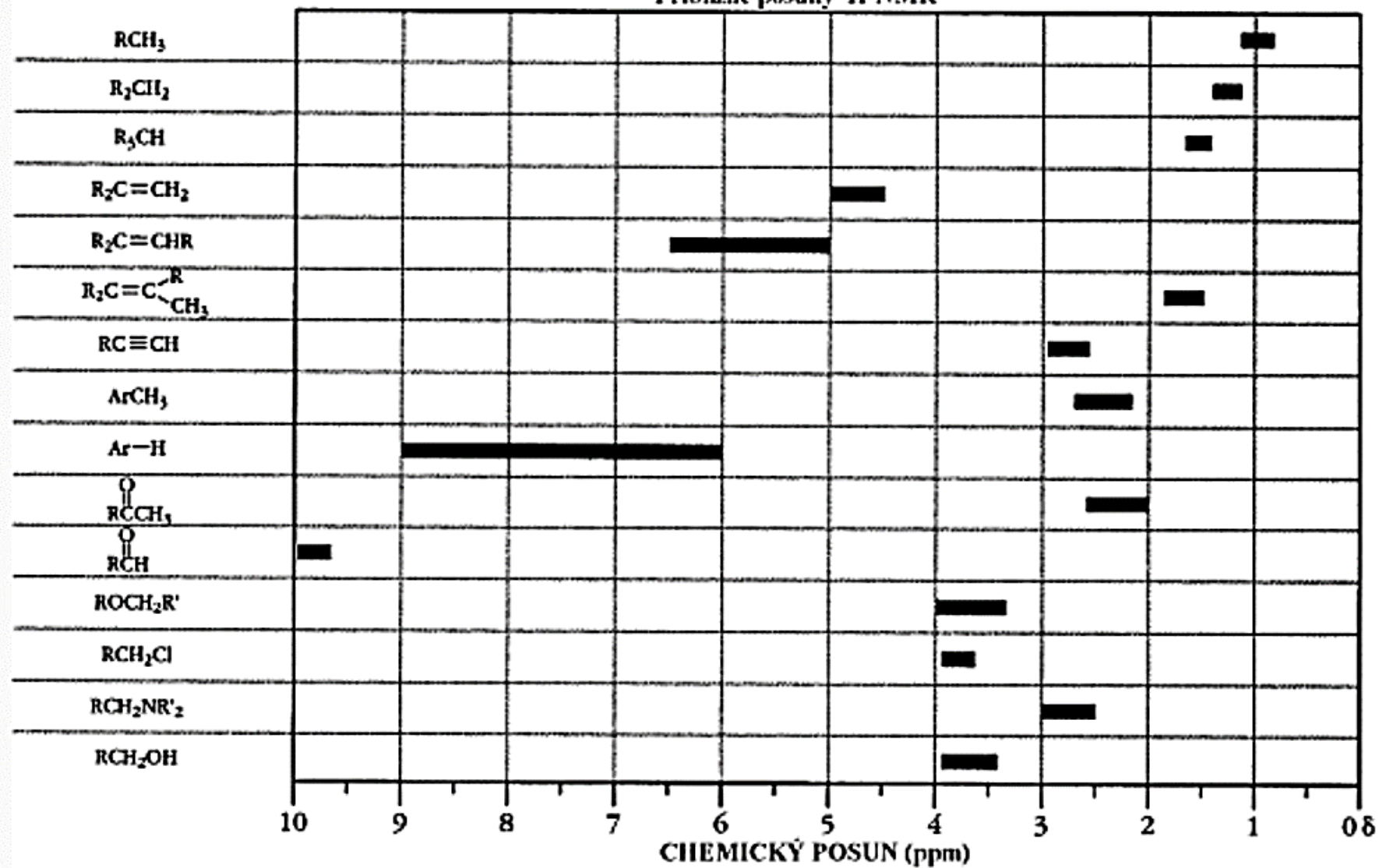


# NMR spektrum – chemický posun

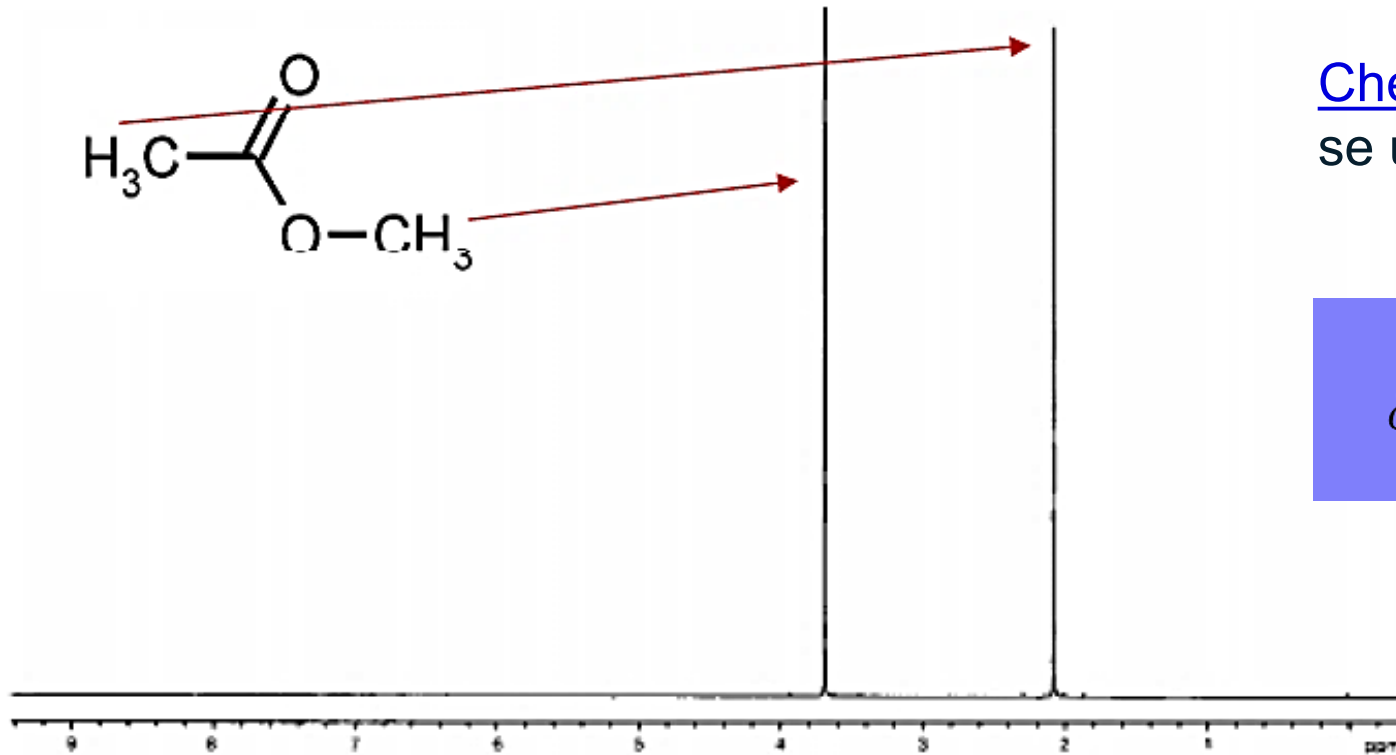


Typ H atomu

Přibližné posuny <sup>1</sup>H-NMR



# NMR spektrum – chemický posun

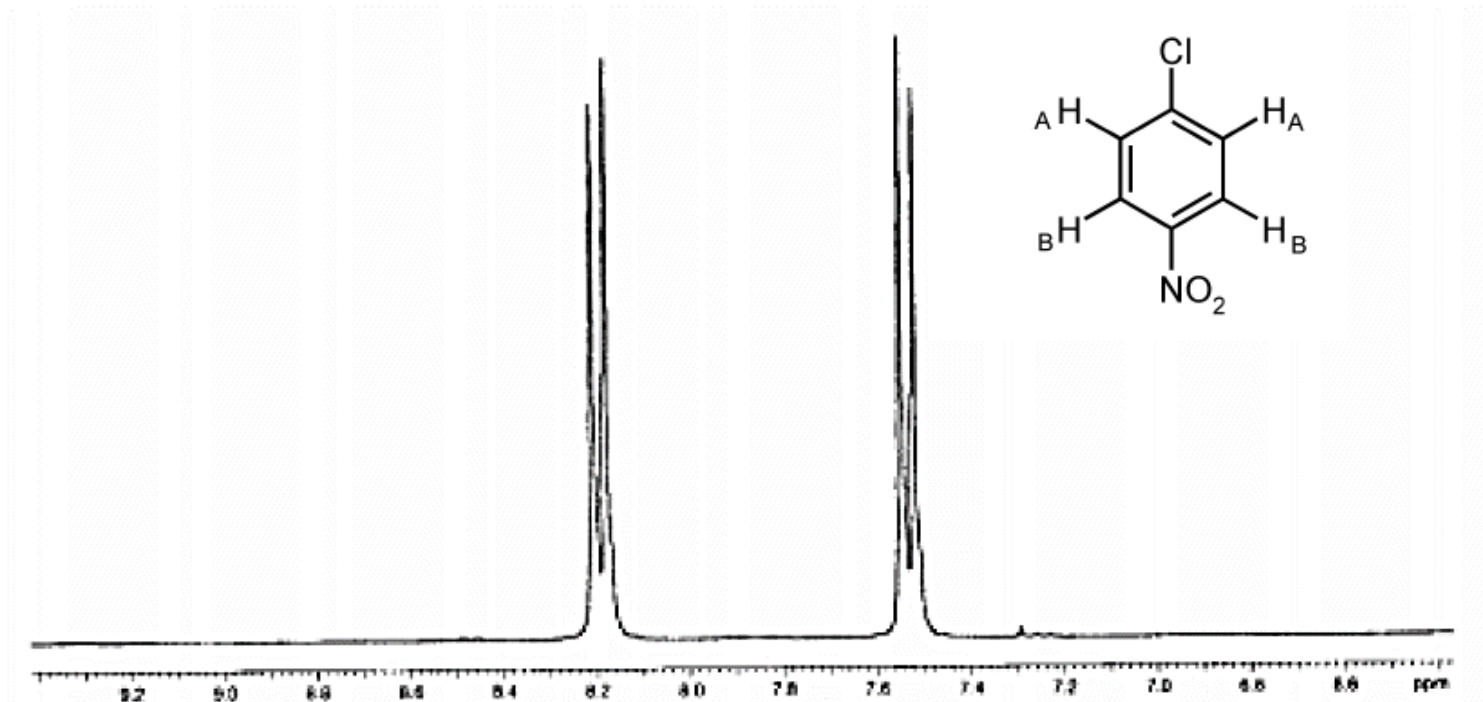


Chemický posun ( $\delta$ )  
se udává v jednotkách ppm

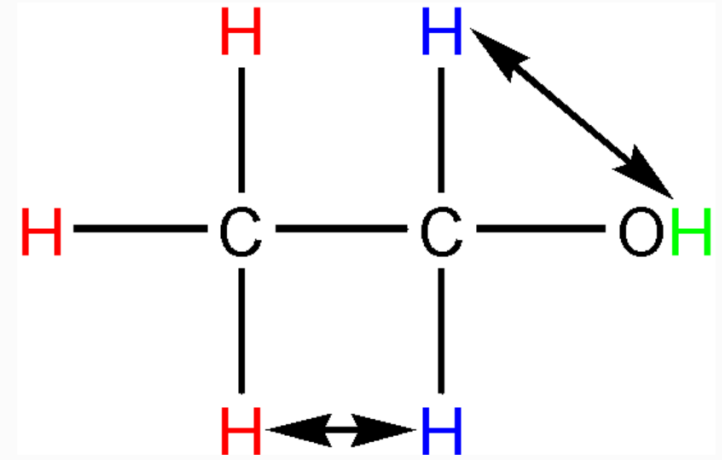
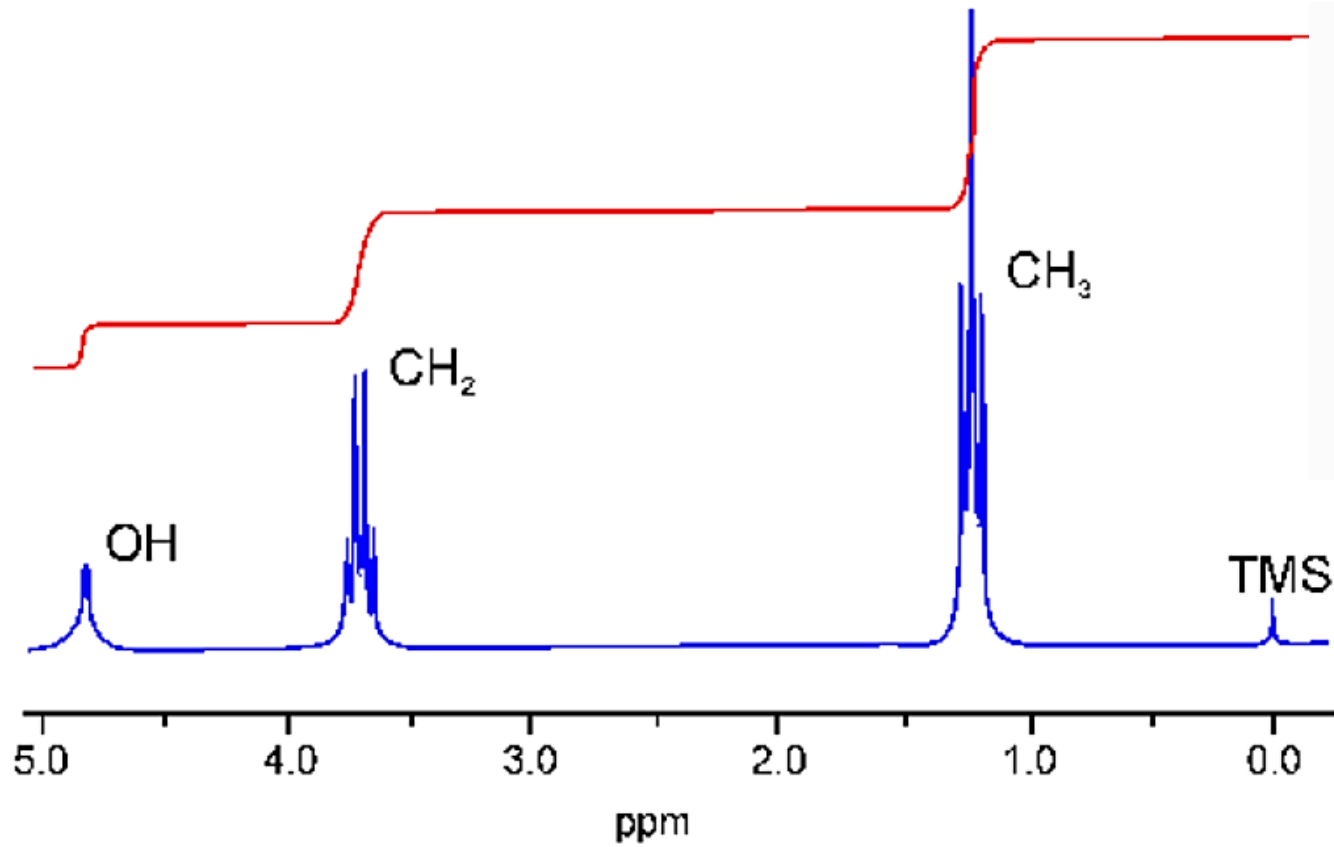
$$\delta = 10^6 \frac{\nu_x - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

# 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  $H_B$

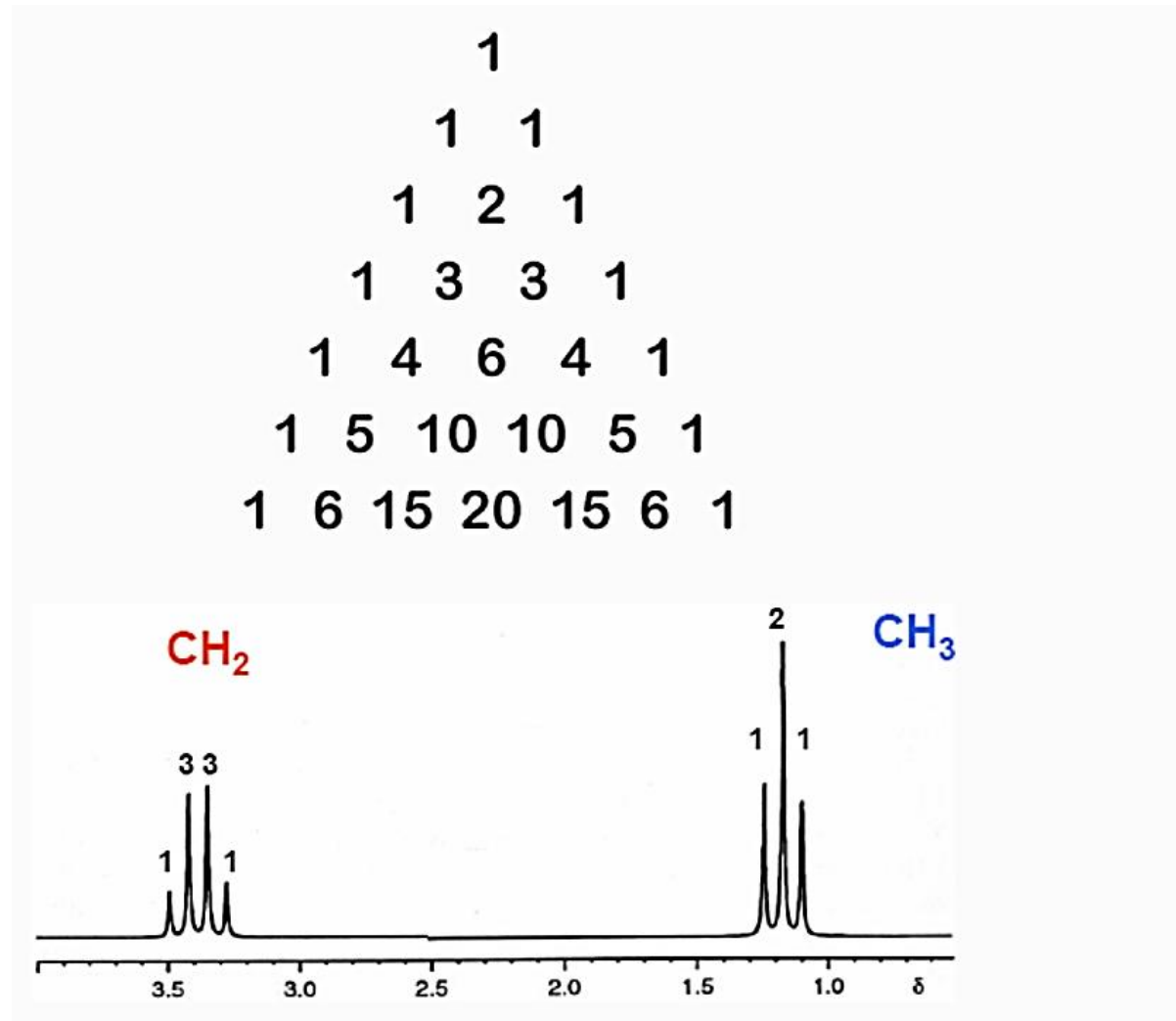


# NMR spektrum: spin-spinová interakce



# NMR spektrum: spin-spinová interakce

– tzv. Pascalův trojúhelník



**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

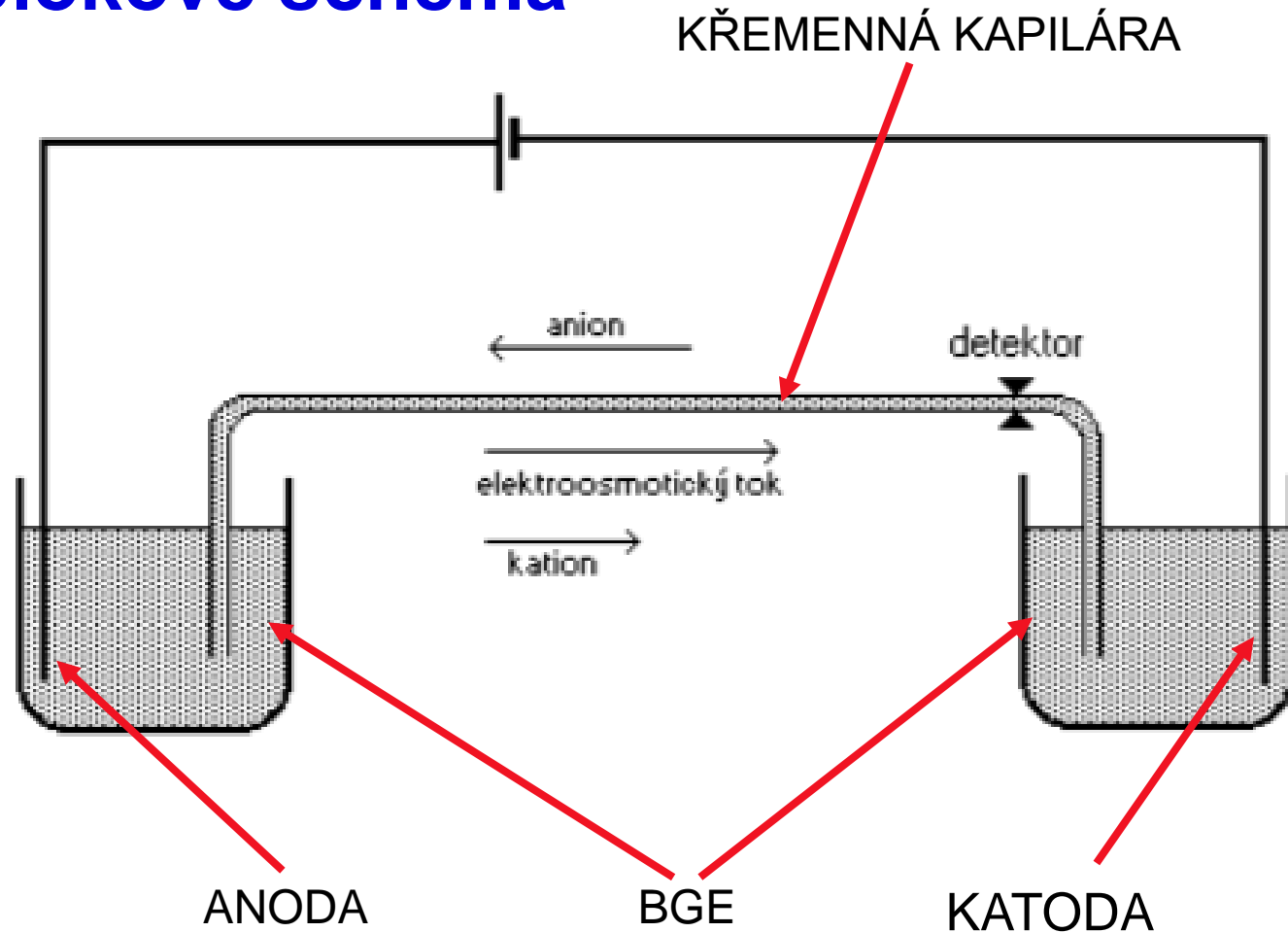
$$\mu_i = \frac{v_i}{E}$$

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)

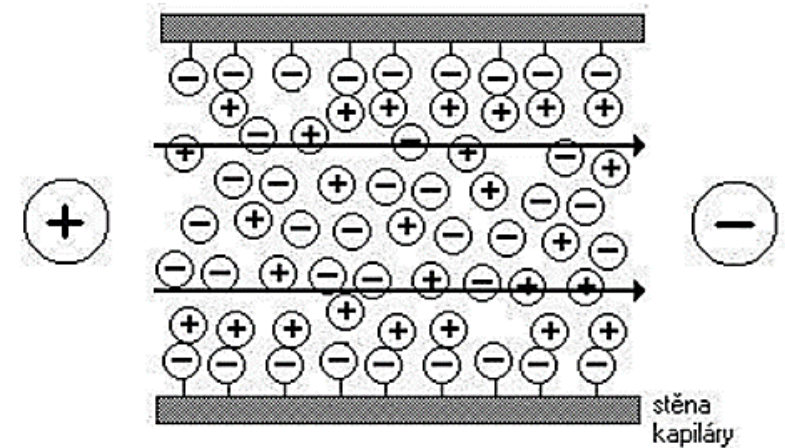
## křemenná kapilára

porvchové silanolové skupiny  
-SiOH  
-SiO<sup>-</sup>

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

# Elektroosmotický tok

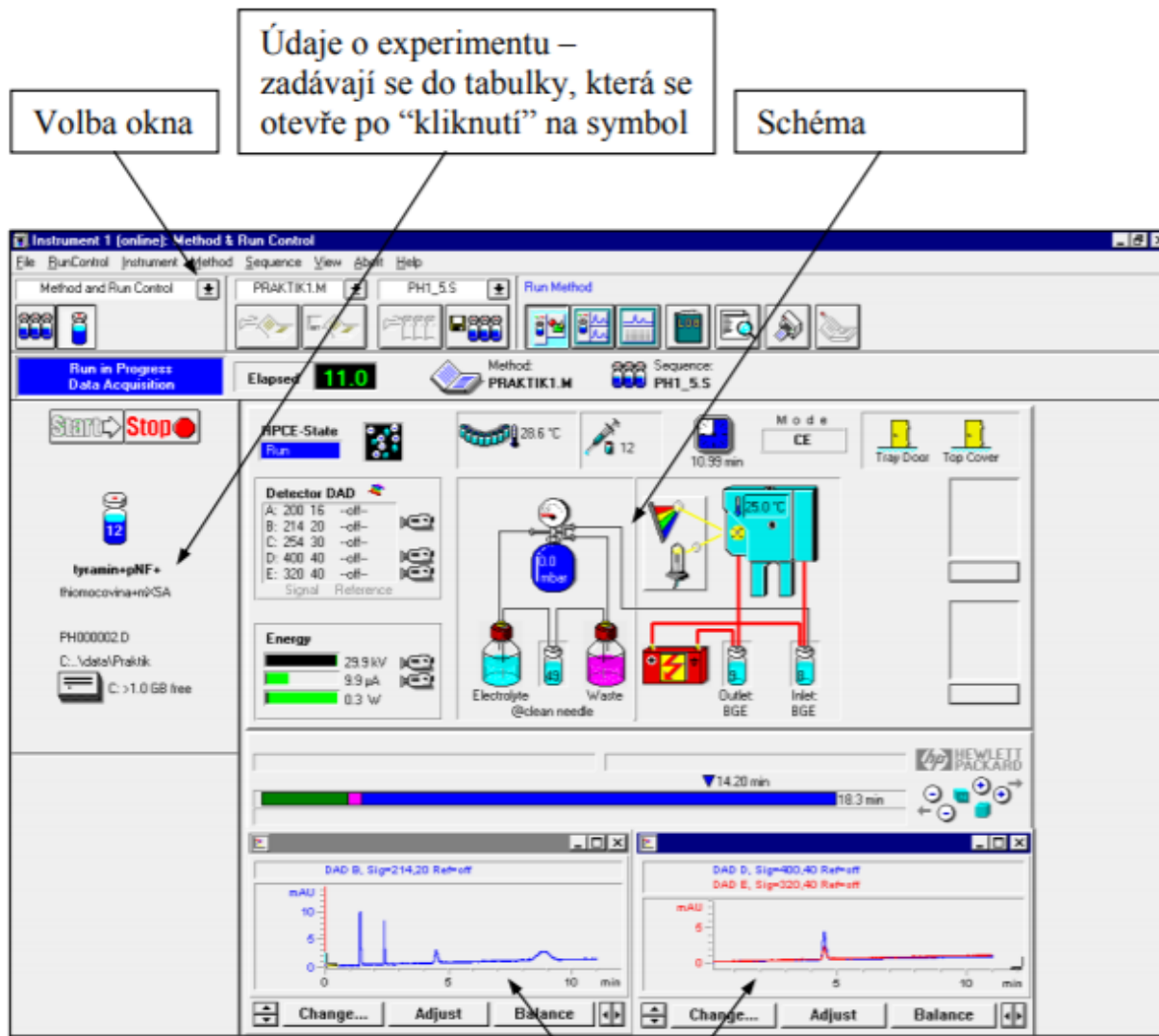
- elektroosmóza způsobuje tok celého roztoku, **tzv. elektroosmotický tok**
- **jedna z hybných sil elektroforézy**
- při  $\text{pH} > 3$  se ionizují silanové skupiny na vnitřní straně kapiláry  
tato vnitřní strana se chová, jako by měla záporný náboj
- $\rightarrow$  přitahování kationtu putujících 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 opožďující se za EOF

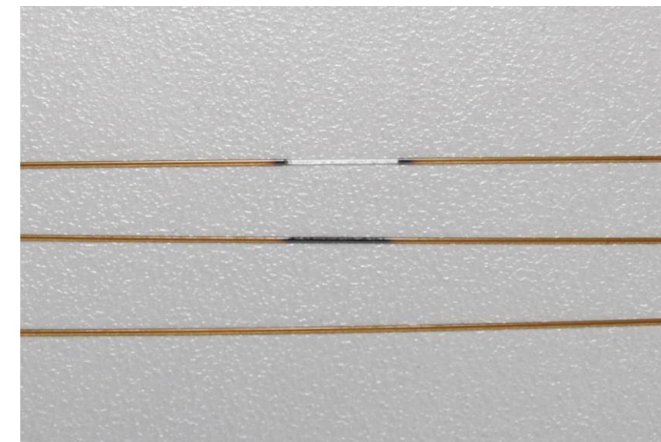




Údaje o experimentu –  
zadávají se do tabulky, která se  
otevře po “kliknutí” na symbol

Volba okna

Schéma



křemenná kapilára

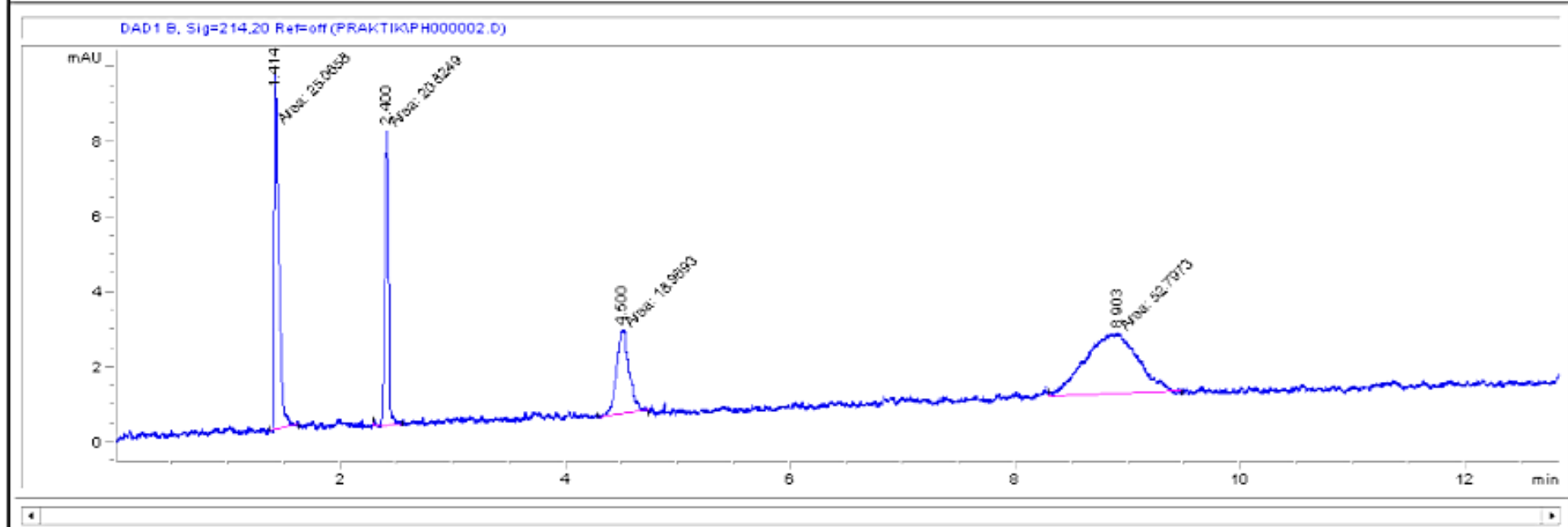


kazeta

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

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

DAD1 B, Sig=214.20 Ref=off (PFR) [Tools: Print, Zoom, Pan, Lasso, Erase, Copy, Paste]



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 plynných, 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

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

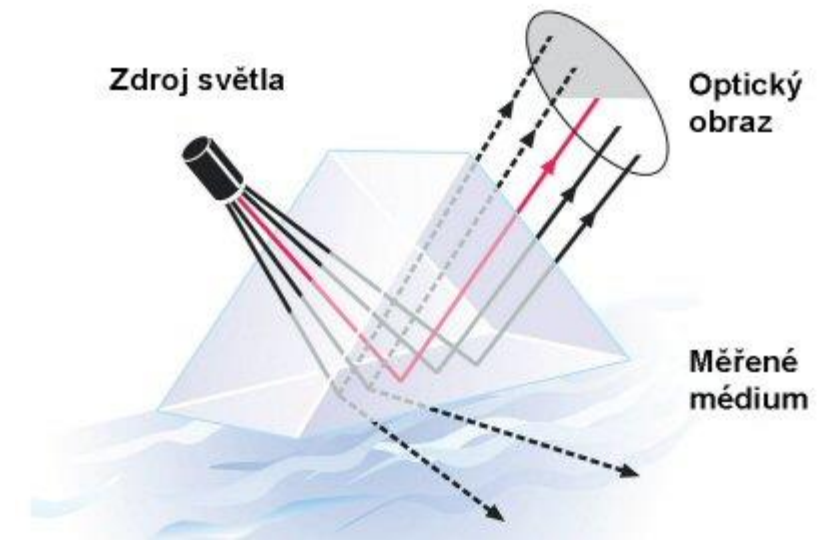
$$n_{1 \rightarrow 2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_{vzd \rightarrow 2}}{n_{vzd \rightarrow 1}}$$



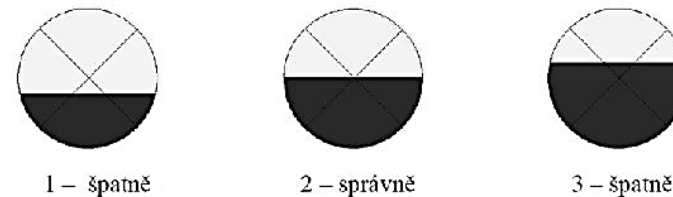
# Refraktometr

## 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

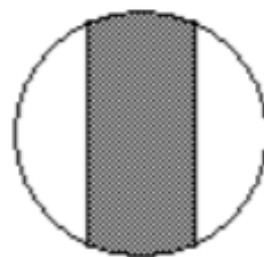
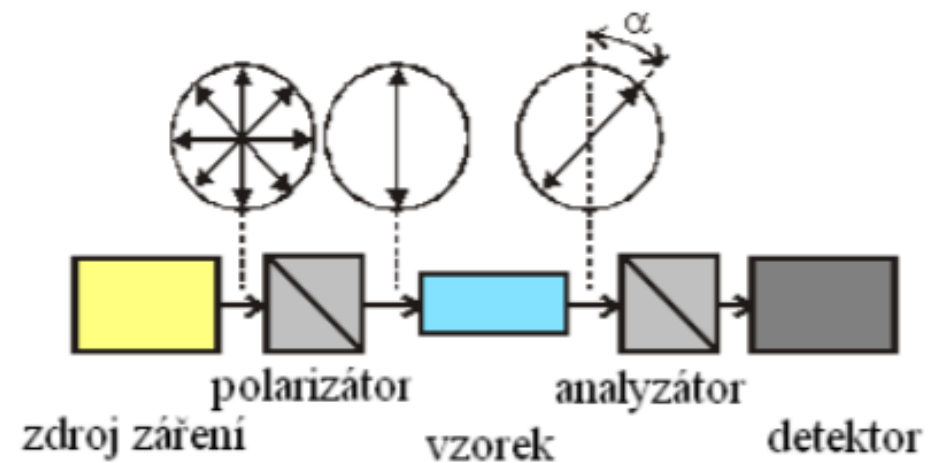
# Polarimetrie

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

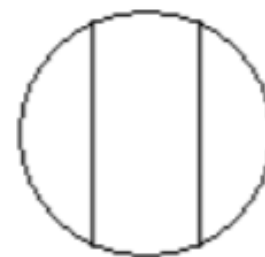
$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot c$$

- $\alpha$  .... úhel otočení roviny polarizovaného světla
- $l$  .... tloušťka vrstvy opticky aktivní látky v dm
- $c$  .... koncentrace látky v g/cm<sup>3</sup>

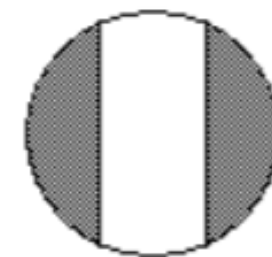
# Polarimetr



*nevyrovnáno*



*vyrovnáno*



*nevyrovnáno*

# Použití

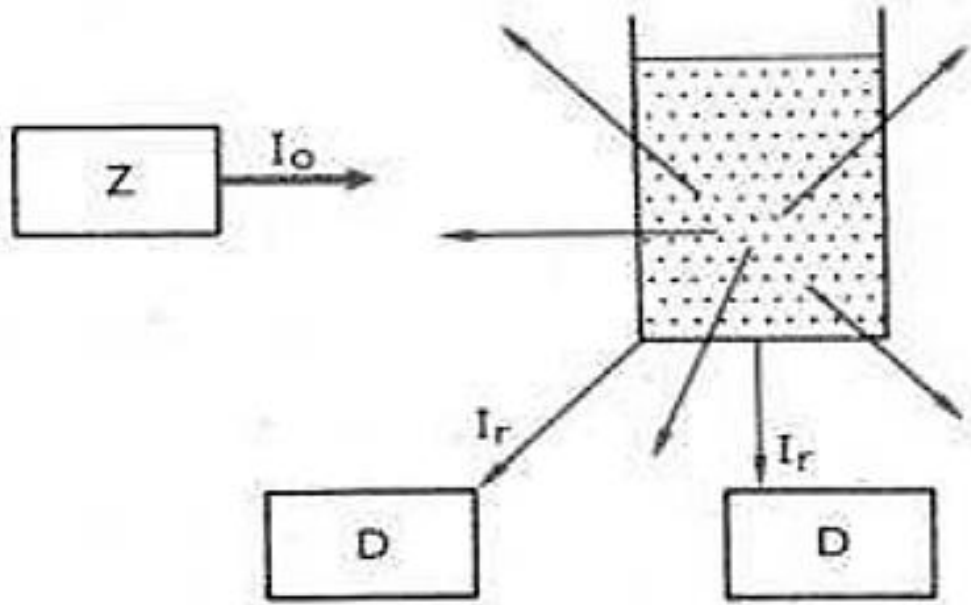
- využívá se ke kontrole čistoty chirálních látek
- cukrovarnictví a potravinářství
- v klinické praxi – bílkoviny v moči, ve farmacii a biochemii pro stanovení steroidů, vitamínů a alkaloidů



# 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  $70^\circ$  až  $90^\circ$

# Nefelometrie

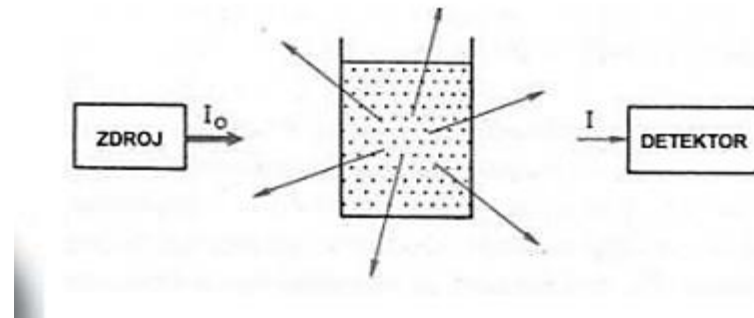


stanovení látek přítomných v malé koncentraci,  
často v klinických laboratořích



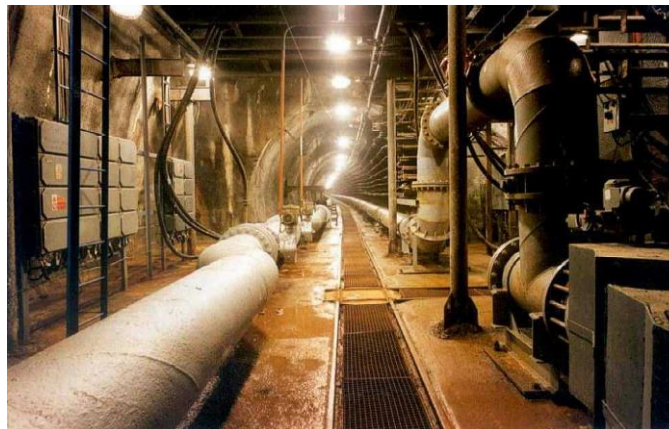
# Turbidimetrie

- 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  $\text{BaSO}_4$



**M U N I**  
**P E D**

# **Instrumentální metody analytické chemie**

Elektroanalytické metody – elektrogravimetrie, coulometrie

# Elektrogravimetrie a coulometrie

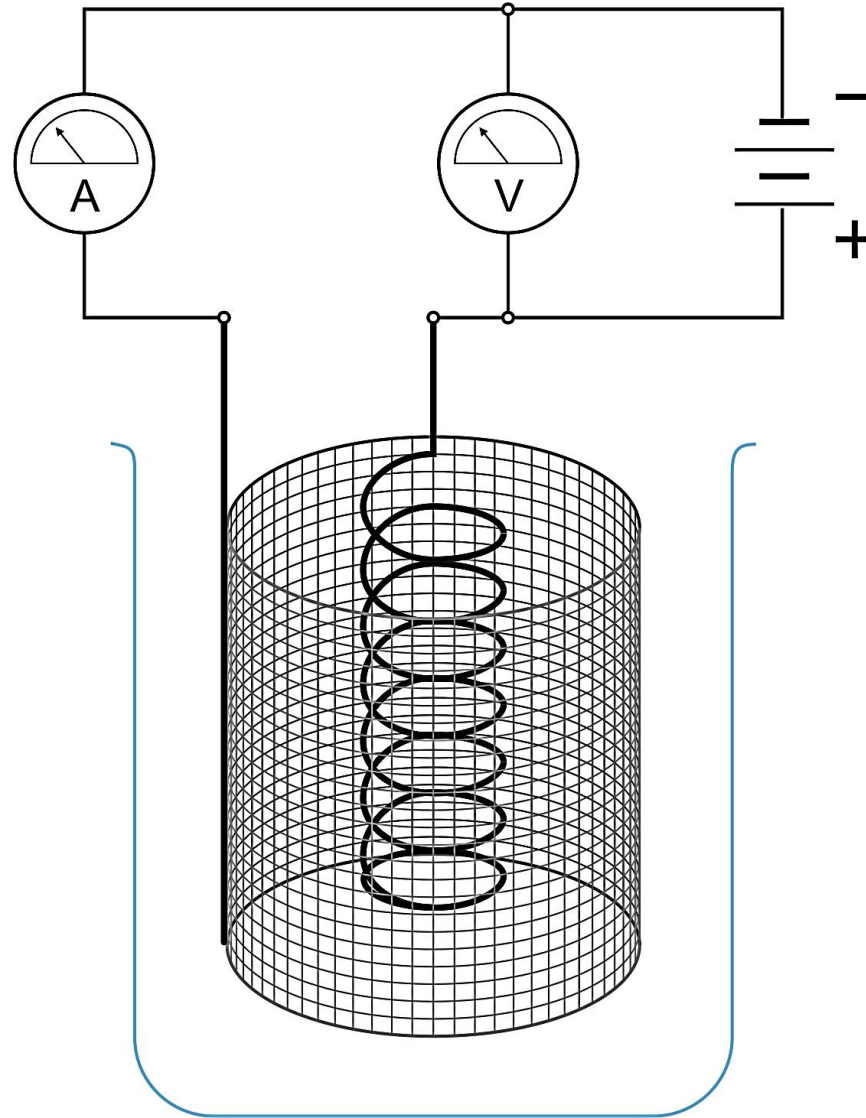
- dochází v důsledku elektrolýzy probíhající na pracovní elektrodě ke kvantitativní přeměně analytu přítomného v elektrochemické cele
- elektrogravimetrie – analyt je stanoven z hmotnosti látky vyloučené na pracovní elektrodě
- coulometrie - analyt je stanoven z velikosti náboje prošlého elektrodou
-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

# Faradayův zákon

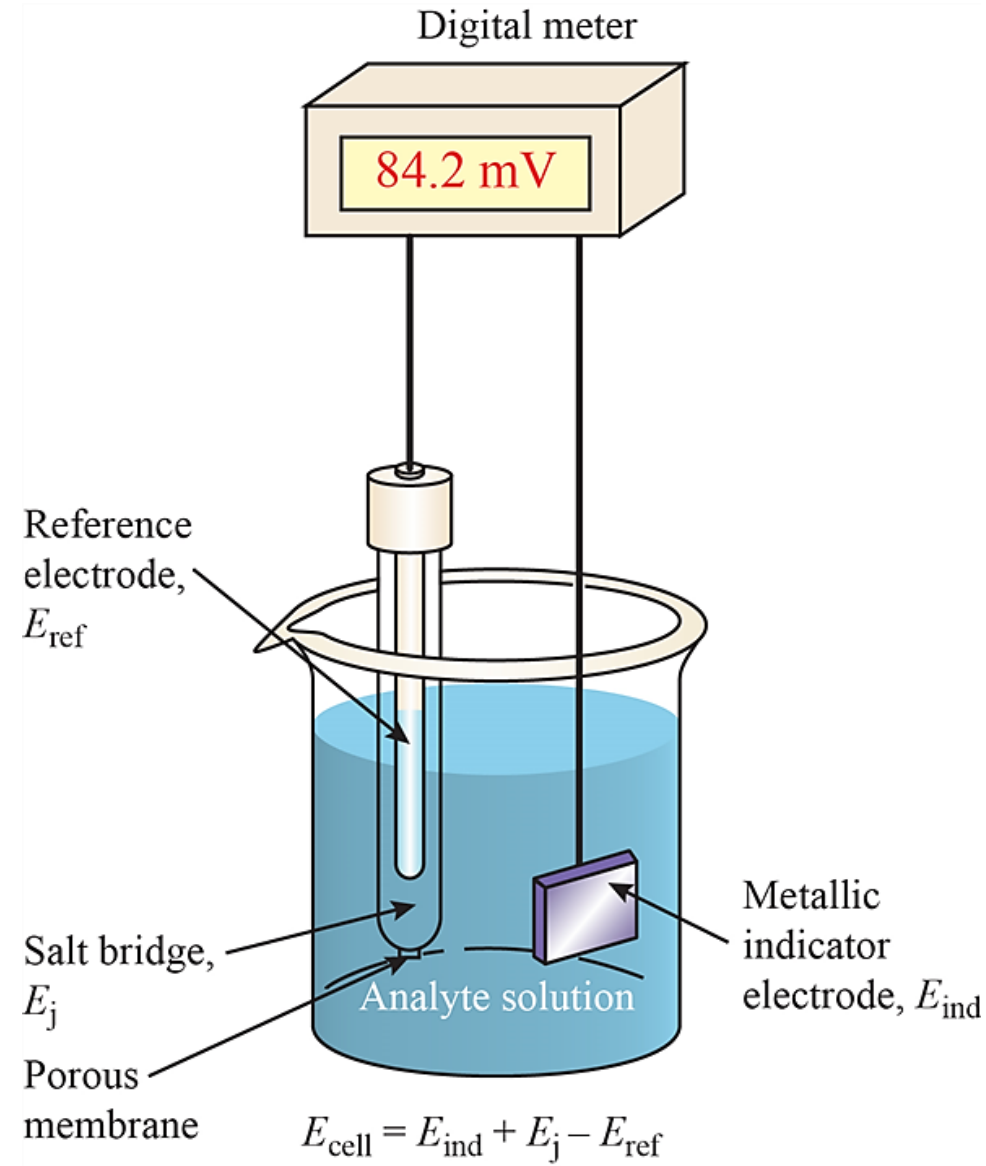
$$m = M Q / n F$$

- 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



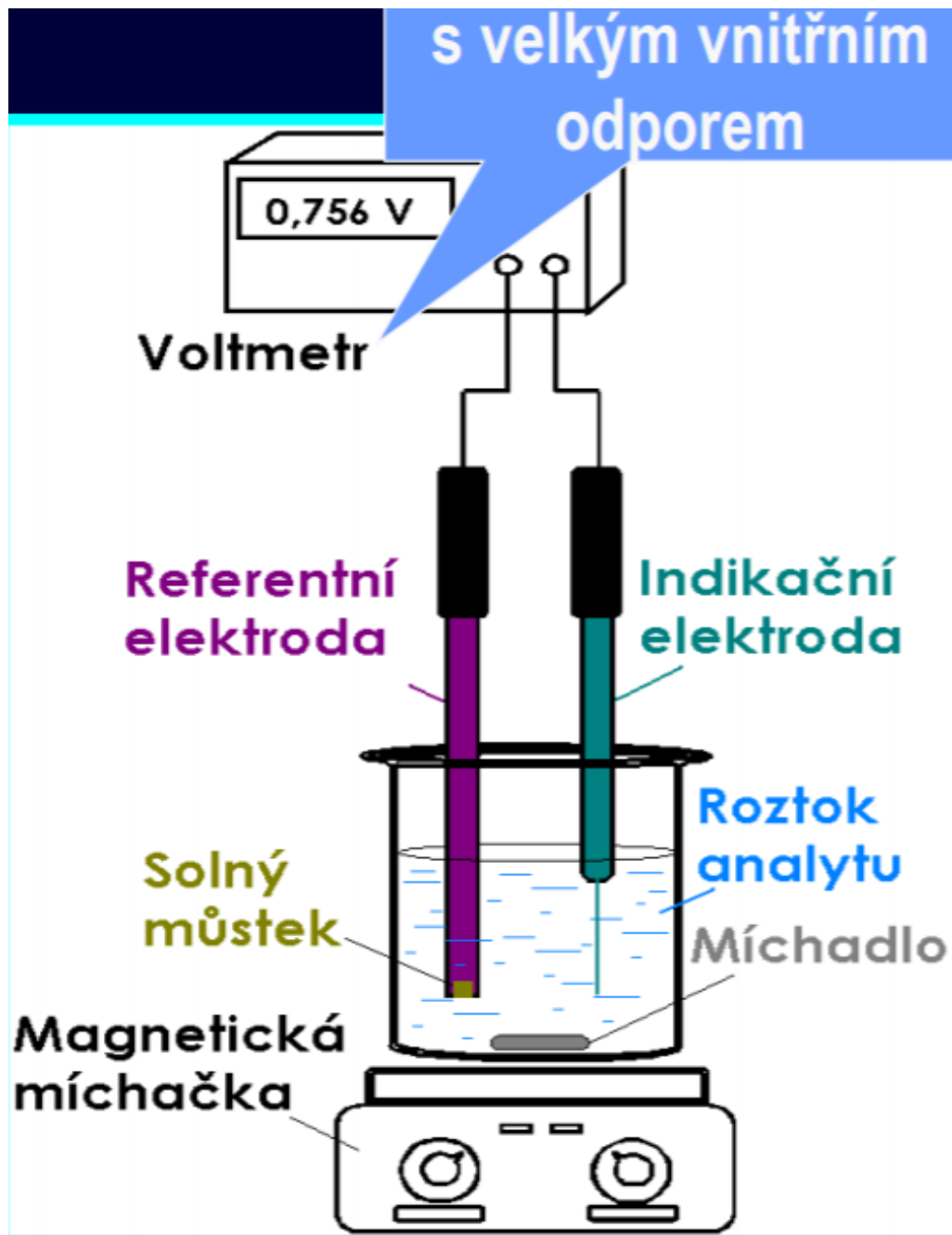
# Voltametrie

- 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

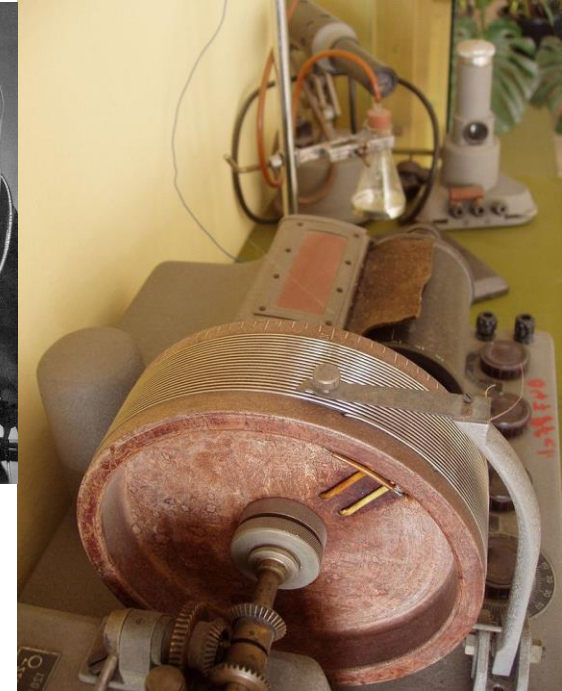
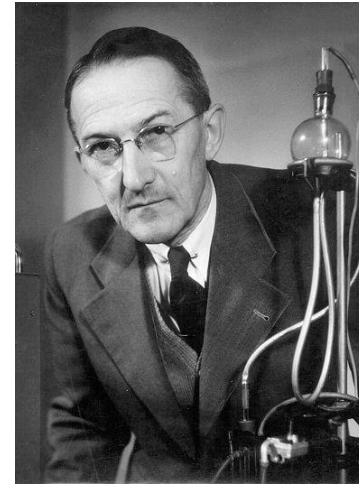
- jedna z nejstarších elektroanalytických metod
- není selektivní a není založena na redoxní reakci
- měření vodivosti roztoků (migrace iontů v roztoku)
- konduktometr
- konduktometrická cela



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