

ANALYTICKÁ CHEMIE

- ανάλυσις = analysis = rozbor
- Látka \Rightarrow rozklad \Rightarrow A, B, C \Rightarrow určení
- Věda: **Analytická chemie (ACH)**
- Metodika: **Chemická analýza**
- Analytická chemie je věda o tvorbě a vyhodnocování analytických signálů, nesoucích informaci o chemickém složení vzorku.
- Analytická chemie
 - ✓ **Kvalita**tivní \Rightarrow DŮKAZ (CO?)
 - ✓ **Kvantita**tivní \Rightarrow STANOVENÍ (KOLIK?)

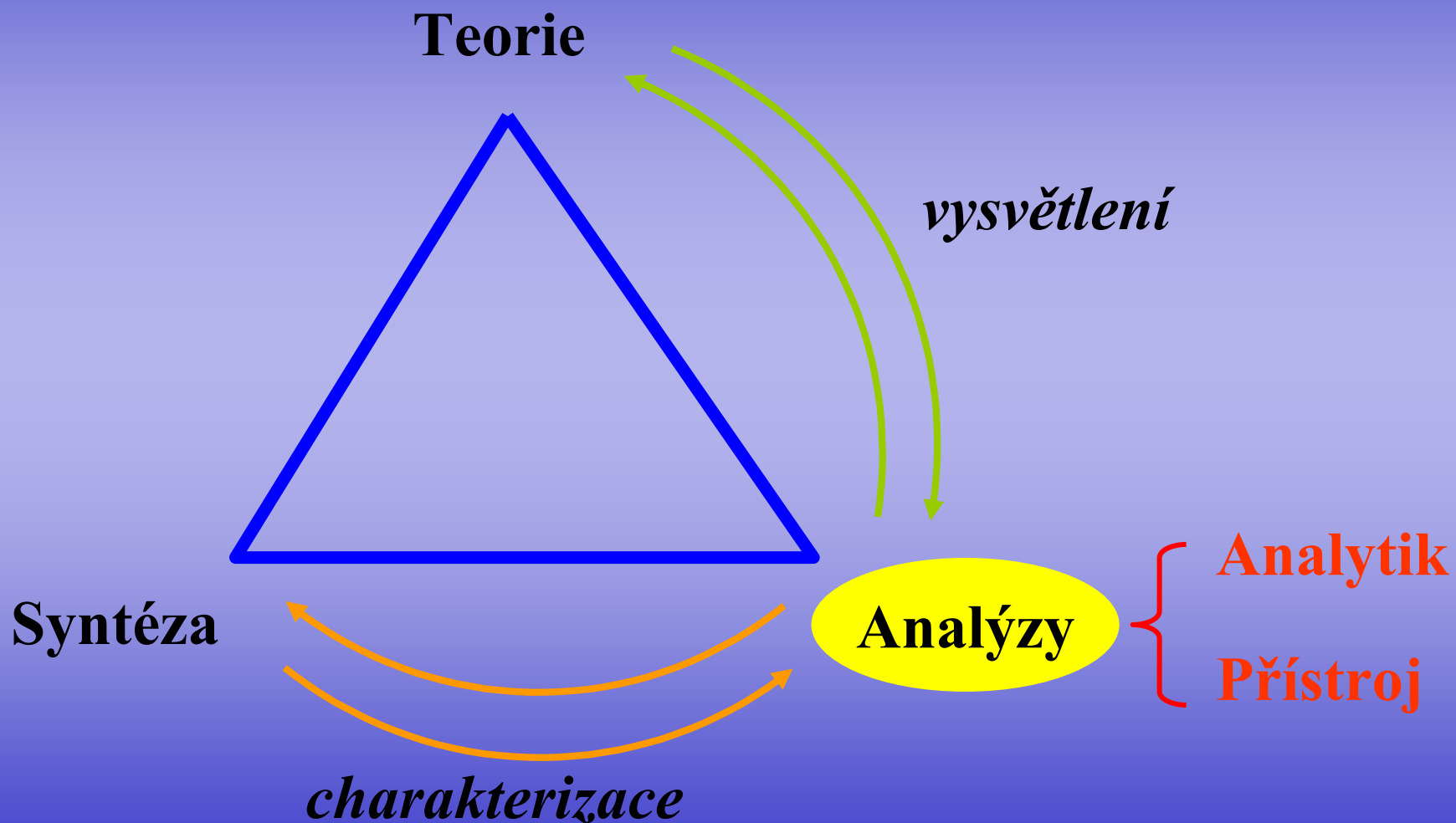
HISTORIE ANALYTICKÉ CHEMIE

- Egypt, Čína, Indie, Řecko (Demokritos, Platon, Aristoteles, (5.-4. st. BC), středověk - alchymisté
- Analýza „na suché cestě“ - reakce v pevné fázi (zahřívání pevných látek – metalurgie), „na mokré cestě“ = v roztoku
- Základy: R. Boyle (17.stol.), J. Dalton (18.-19. st.)
A. L. Lavoisier (18. stol.)
- Fresenius – (19. st.) sirovodíkový způsob dělení a důkazu iontů
- Instrumentální metody – spektrální analýza, Bunsen a Kirchhoff (19.st.)
- J. Heyrovský, polarografie, Nobelova cena 1959

METODOLOGIE ANALYTICKÉ CHEMIE

- **Analytický přístup** v přírodních i společenských vědách – rozdělení problému na jednotlivé jednodušší části, jejich vyřešení a kombinování dílčích informací pro pochopení celku
 - ✓ Rozklad látky na chem. specie \Rightarrow molekuly, atomy, ionty
 - ✗
 - ✓ Fyzikální analýza – výzkum látek v původním stavu, bez rozkladu, rozpouštění
- Počítačem podporovaná analytická chemie = **Computer Based Analytical Chemistry (COBAC)**
- ACH je vědecká disciplína, která vyvíjí a aplikuje metody, přístroje a strategie k získávání informací o složení a charakteru látek v prostoru a čase

Chemie



KLASIFIKACE ANALYTICKÝCH METOD PODLE PRINCIPU

- **Chemické metody (chemické reakce)**
 - ✓ Gravimetrie (vážková analýza)
 - ✓ Volumetrie (odměrná analýza)
- **Fyzikálně-chemické a fyzikální metody**
 - ✓ Spektroskopické (záření, částice – elektrony, ionty)
 - ✓ Separační (rozdělení složek v čase a prostoru mezi 2 fáze)
 - ✓ Elektrochemické (elektrodové děje)
- **Biochemické metody (enzymy, mikroorganismy)**

KLASIFIKACE ANALYTICKÝCH METOD PODLE OBJEKTU ANALÝZY

- **Materiál (příklady):**
 - ✓ analýza vody, geologických materiálů, metalurgických materiálů, keramiky, stavebních hmot, životního prostředí, léčiv, potravin, klinická analýza
- **Typ stanovované složky-analytu (příklady):**
 - ✓ prvková analýza anorganických i organických vzorků
 - ✓ analýza organických sloučenin
 - ✓ analýza radioaktivních izotopů
- **Obsah stanovovaných složek**
 - ✓ celková analýza (hlavní složky, $\Sigma=100\%$)
 - ✓ stopová ($\mu\text{g/g}$) a ultrastopová (ng/g , pg/g) analýza
- **Velikost vzorku (g, mg, μg , ng, μl , nl)**

PRVKOVÁ ANALÝZA

- Prvková analýza umožňuje
 - ověřit přítomnost prvku (kvalitativní analýza)
 - stanovit jeho koncentraci (kvantitativní analýza)
 - identifikovat strukturu, v níž je přítomen (strukturní a.)
 - identifikovat sloučeninu, v níž je vázán (speciace)
- **WHOWHO** analysis
 - **what** (qualitative)
 - **how much** (quantitative)
 - **where** (structure)
 - **how bound** (speciation)
- Cílem je najít vztah mezi složením a vlastnostmi

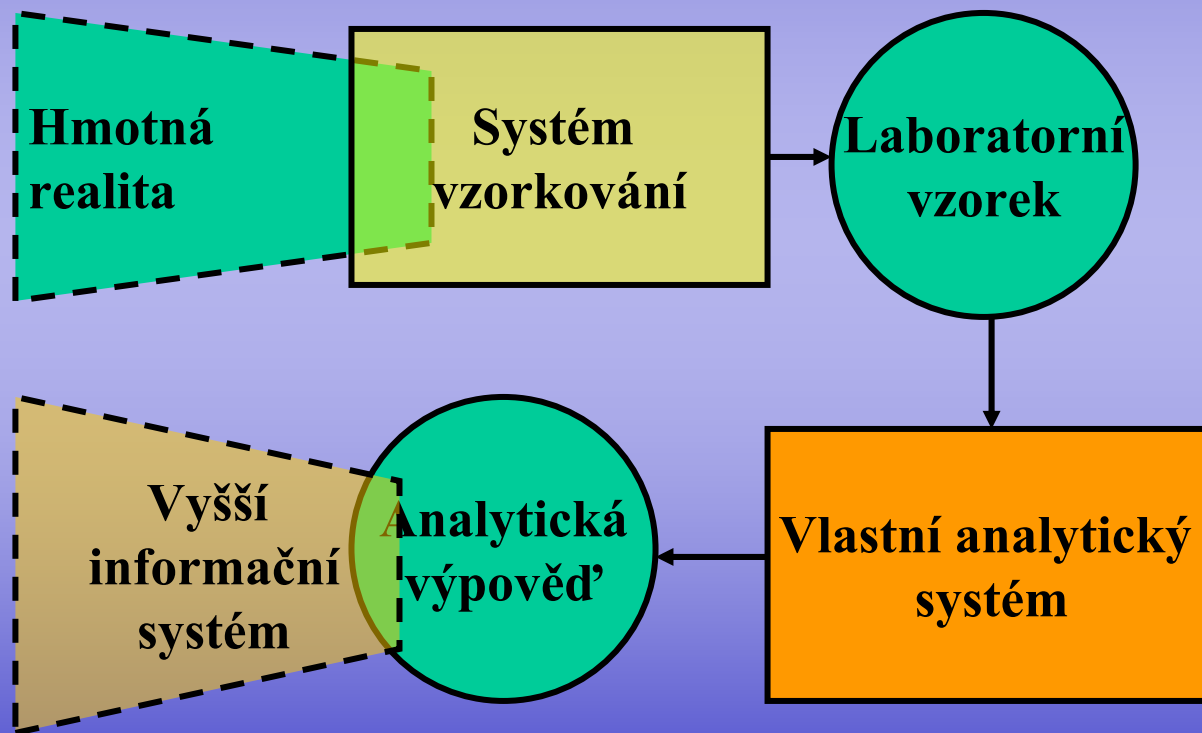
OBEČNÝ POSTUP PŘI ANALÝZE

- **Odběr vzorku**
 - ✓ Reprezentativní vzorek
 - ✓ Homogenní vzorek
- **Převedení vzorku na formu vhodnou k analýze**
 - ✓ Rozklad, rozpouštění, lisování práškových vzorků
 - ✓ Separace složek (od matrice, rozdělení složek), zkoncentrování složek
- **Měření analytického signálu**
 - ✓ Hmotnost, objem, tok elektromagnetického záření nebo iontů, elektrický potenciál, proud, náboj, vodivost
- **Vyhodnocení dat**
 - ✓ Střední hodnota, chyby, nejistoty stanovení, validace
- **Závěry a zpráva**

ANALYTICKÝ SYSTÉM

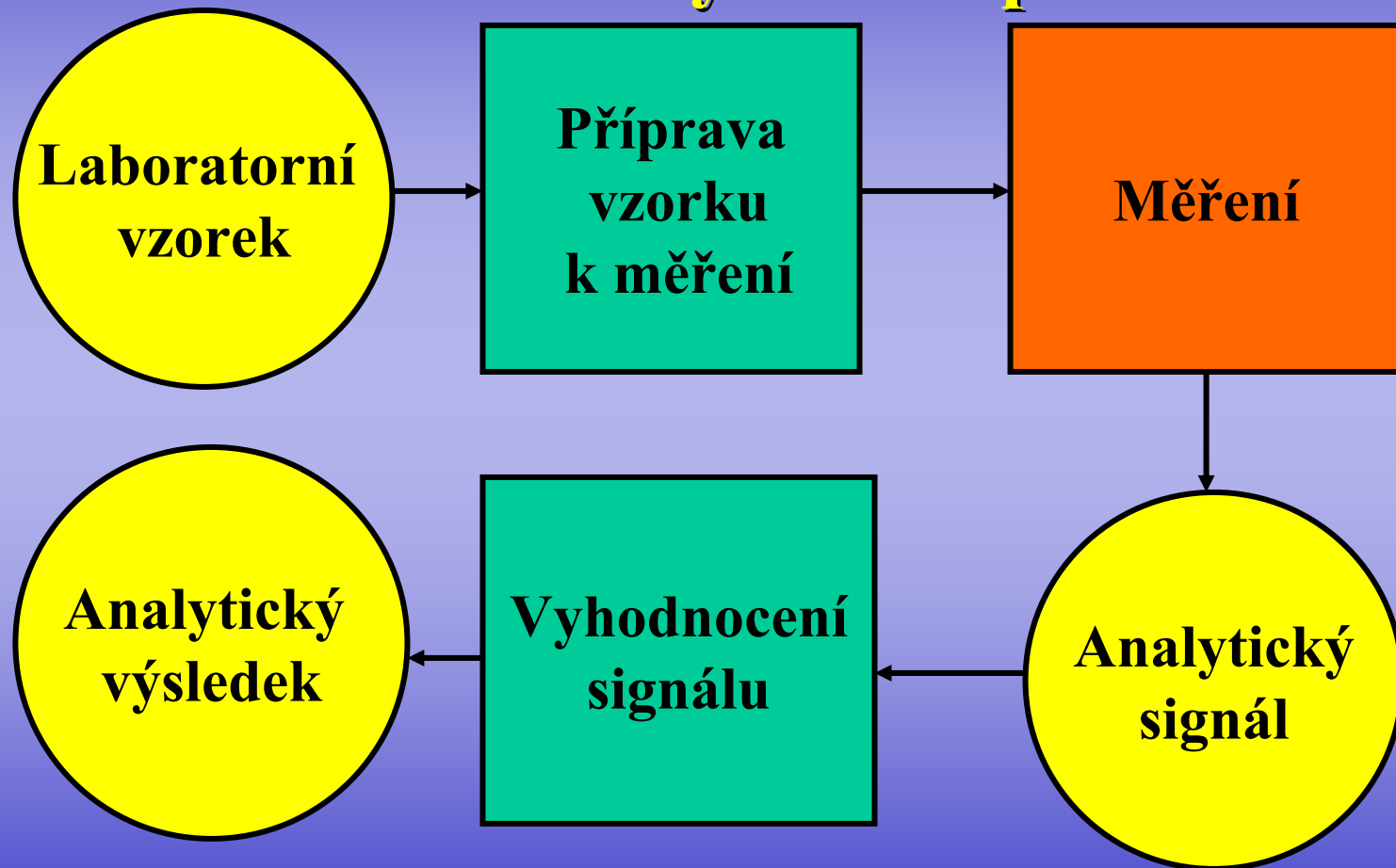
je subsystém vyššího informačního systému

- **Analytický a vzorkovací systém**



VLASTNÍ ANALYTICKÝ SYSTÉM

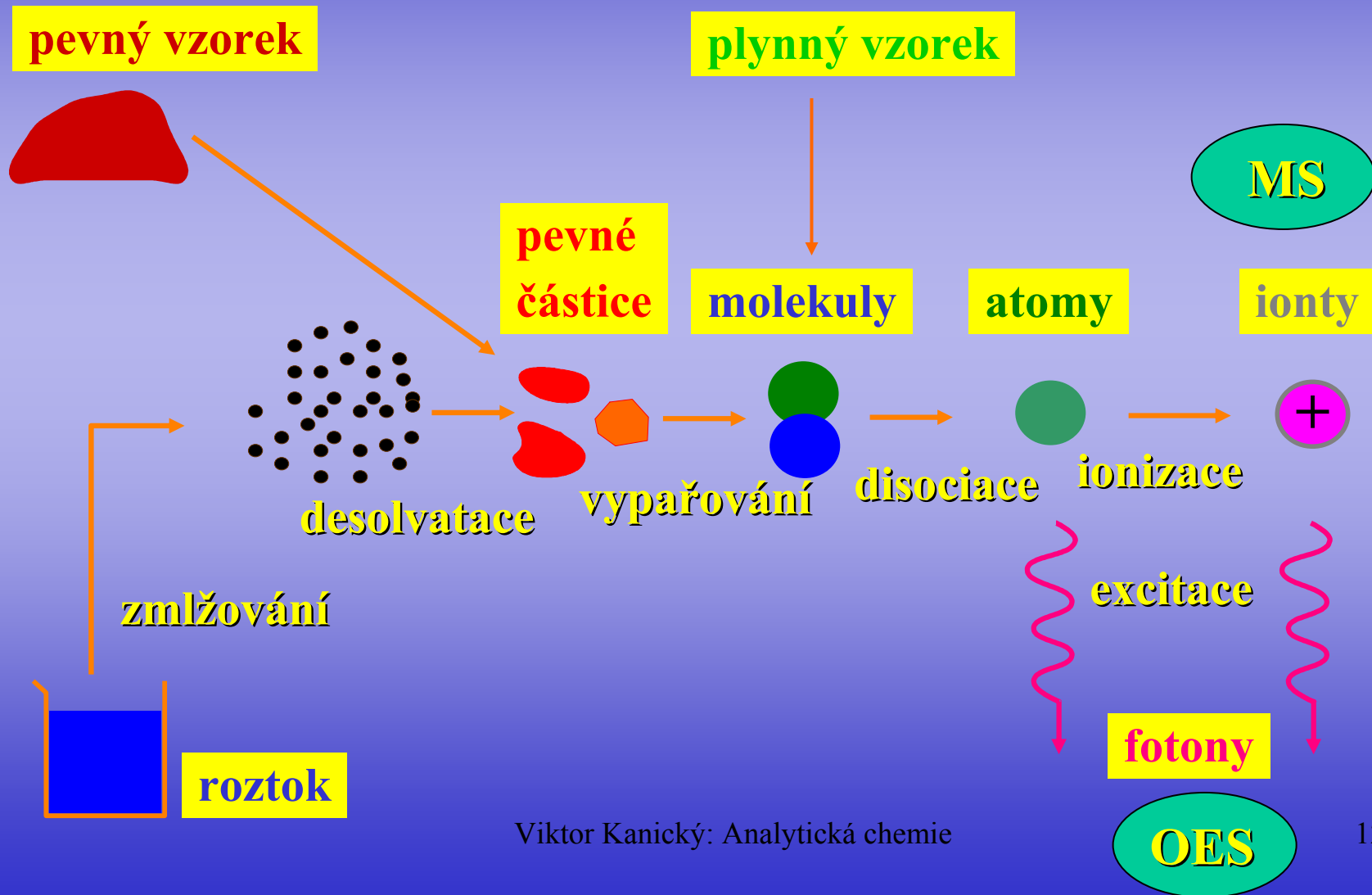
Schéma analytického procesu



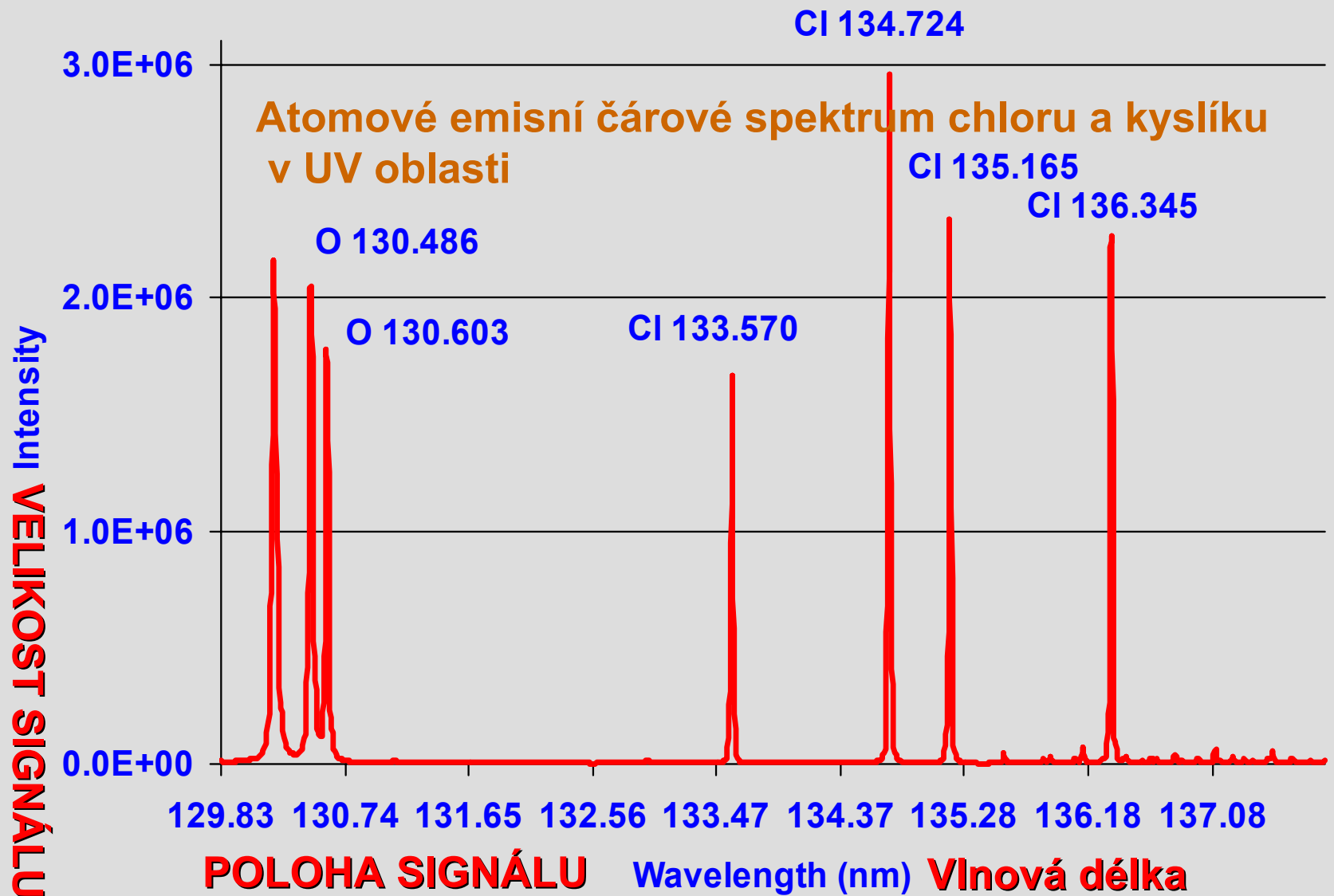
ANALYTICKÝ SIGNÁL

- Analytická chemie je věda o tvorbě a vyhodnocování analytických signálů (AS), nesoucích informaci o chemickém složení vzorku.
- AS má 2 stránky:
 - ✓ **polohu** (vlnová délka záření, půlvlnový potenciál v polarografii) která odpovídá **kvalitě (Co?)**
 - ✓ **velikost, intenzitu** (zářivý tok, limitní difúzní proud), která odpovídá **kvantitě (Kolik?)**
- Intenzita analytického signálu je obecně funkcí koncentrace stanované složky c_A , koncentrací dalších složek c_{zi} , a řady proměnných p_j (instrumentální parametry, činidla) $S = S(c_A, c_{zi}, p_j)$

Generování analytického signálu v atomové optické emisní (OES) a hmotnostní spektrometrii (MS)



Atomová (optická) emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-AES, ICP-OES



Hmotnostní spektrometrie ICP-TOF-MS

rozlišení ve střední oblasti m/z : $^{137}\text{Ba}^+$ and $^{138}\text{Ba}^+$

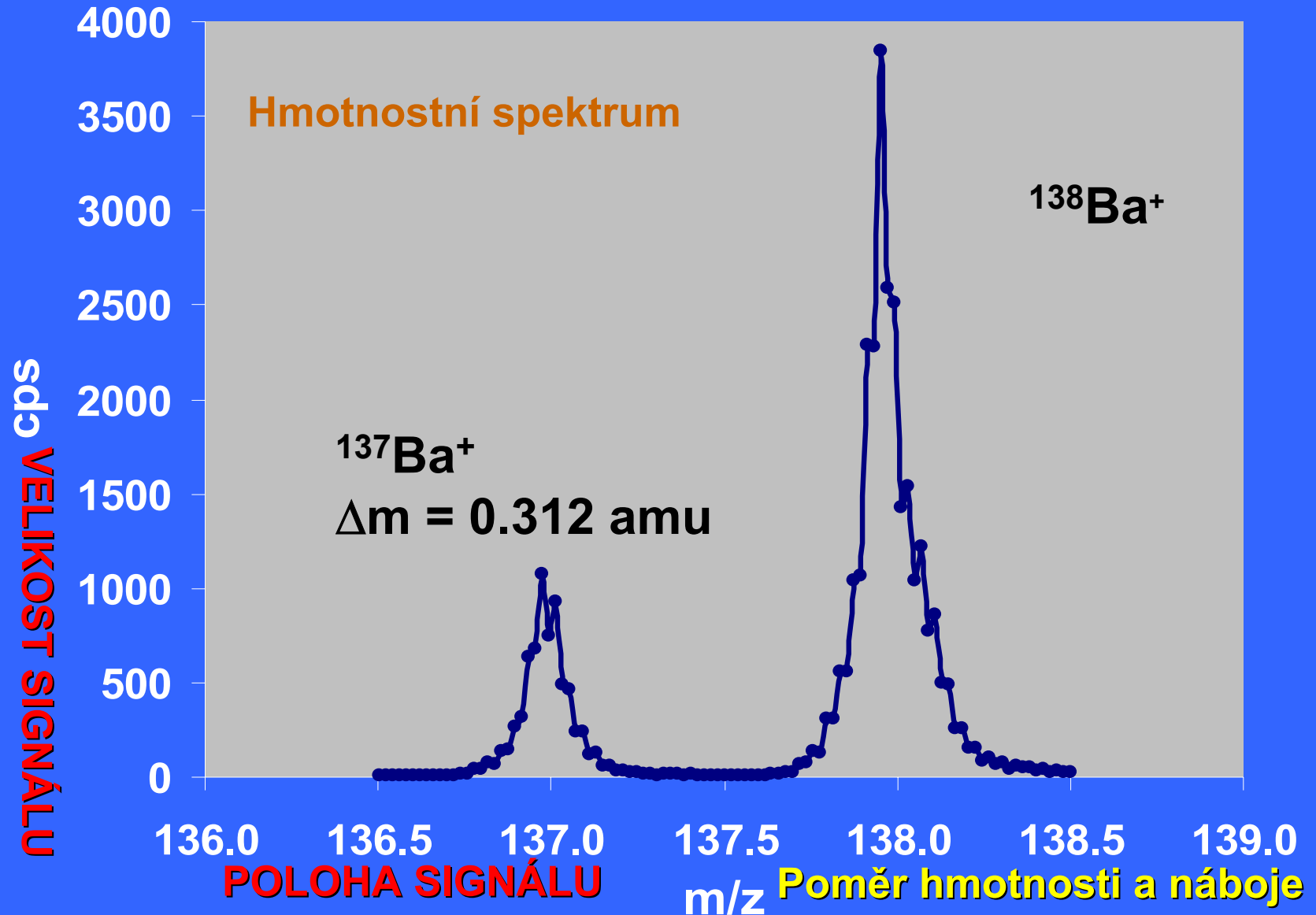
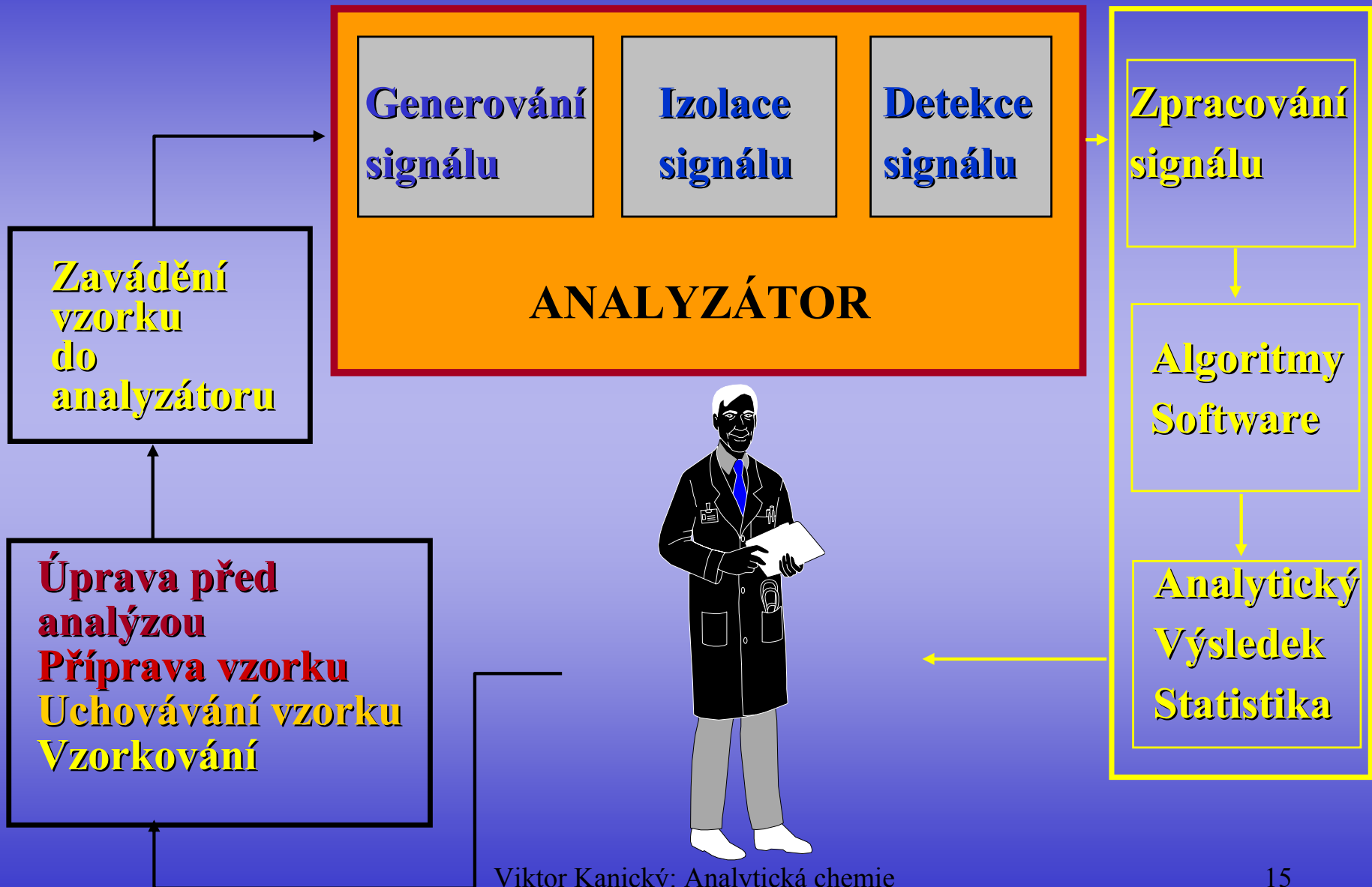


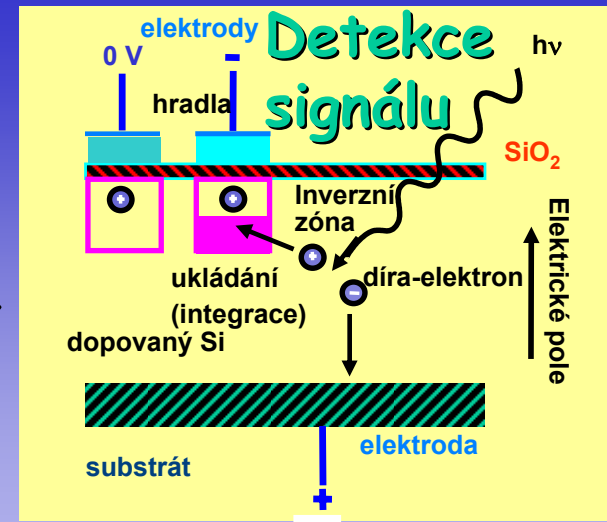
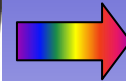
SCHÉMA ANALYTICKÉHO PROCESU



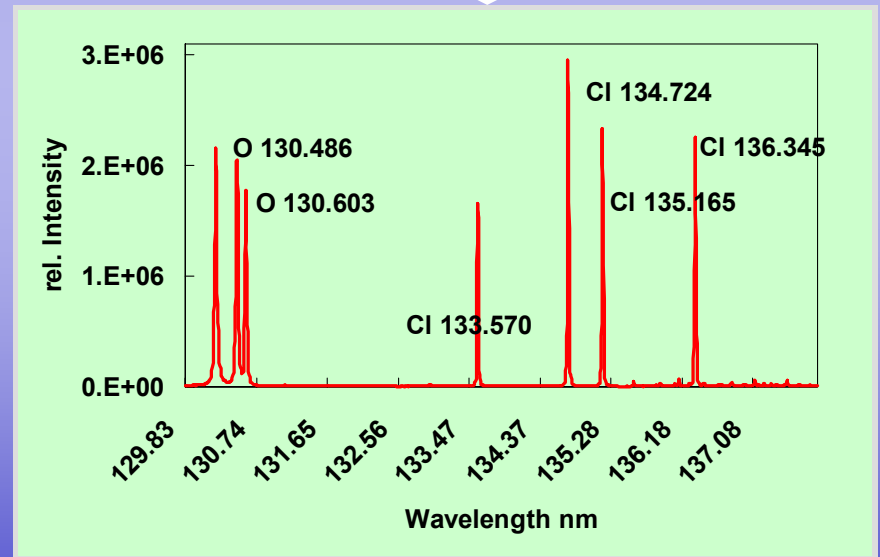
Indukčně vázané plazma



Spektrometr-polychromátor



CCD



Čárové atomové spektrum prvku

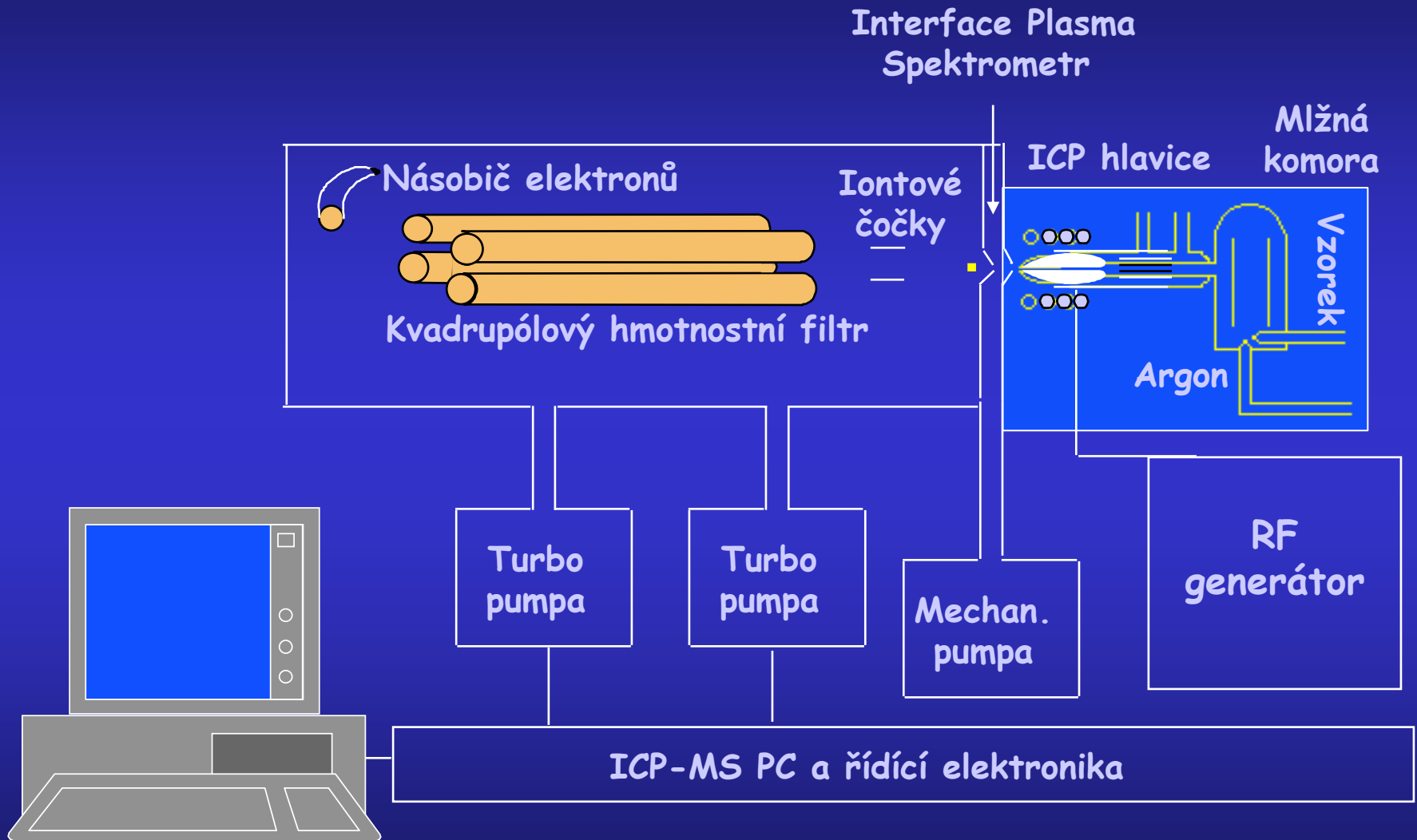
Zmlžovač
Zavádění vzorku

Nosný Ar

Roztok vzorku



Hmotnostní (anorganická) spektrometrie s indukčně vázaným plazmovým zdrojem ICP-MS



ANALYTICKÁ METODA

- Odběr a skladování vzorku, uchovávání reprezentativního materiálu
- Zpracování části vzorku pro kvantitativní stanovení
- Vlastní stanovení
- Výpočet a prezentace výsledků

DEFINICE (ISO 3534)

- **Náhodná chyba** (random error) = složka chyby měření, která se v průběhu opakování měření téhož vzorku mění nepředpověditelným způsobem (náhodně).
- **Systematická chyba** (systematic error, bias) = složka chyby měření, která se v průběhu opakování měření téhož vzorku nemění, nebo se mění předpověditelným způsobem.

ANALYTICKÁ METODA

DEFINICE (ISO 3534)

- **Přesnost (precision)** = těsnost shody mezi výsledky získanými při opakovaném použití téhož experimentálního postupu za definovaných podmínek (**náhodná chyba, random error**)
 - **Opakovatelnost (repeatability)**
 - **Reprodukovatelnost (reproducibility)**
- **Pravdivost (trueness)** = těsnost shody mezi „pravdivou (skutečnou) hodnotou“ a střední hodnotou naměřených výsledků (**soustavná chyba, systematic error, bias**)
- **Správnost (accuracy)** = metoda je správná, je-li současně splněna přesnost i pravdivost výsledků

OPAKOVATELNOST - REPEATABILITY

- Opakovatelnost představuje náhodné fluktuace naměřených hodnot analytického signálu (resp. výsledků) kolem střední hodnoty v rámci jednoho experimentu (**a series of replicates = série opakování**).
- Příčinou fluktuací je šum (**noise**): v případě emisní spektrometrie – jako příklad:
 - Výstřelový šum - **shot noise (photons)**
 - Blikavý šum - **flicker noise** (šum systému zavádění vzorku)
 - Šum detektoru - **detector noise**
- Opakovatelnost se obvykle vyjadřuje standardní odchylkou (SD) nebo relativní standardní odchylkou (RSD).

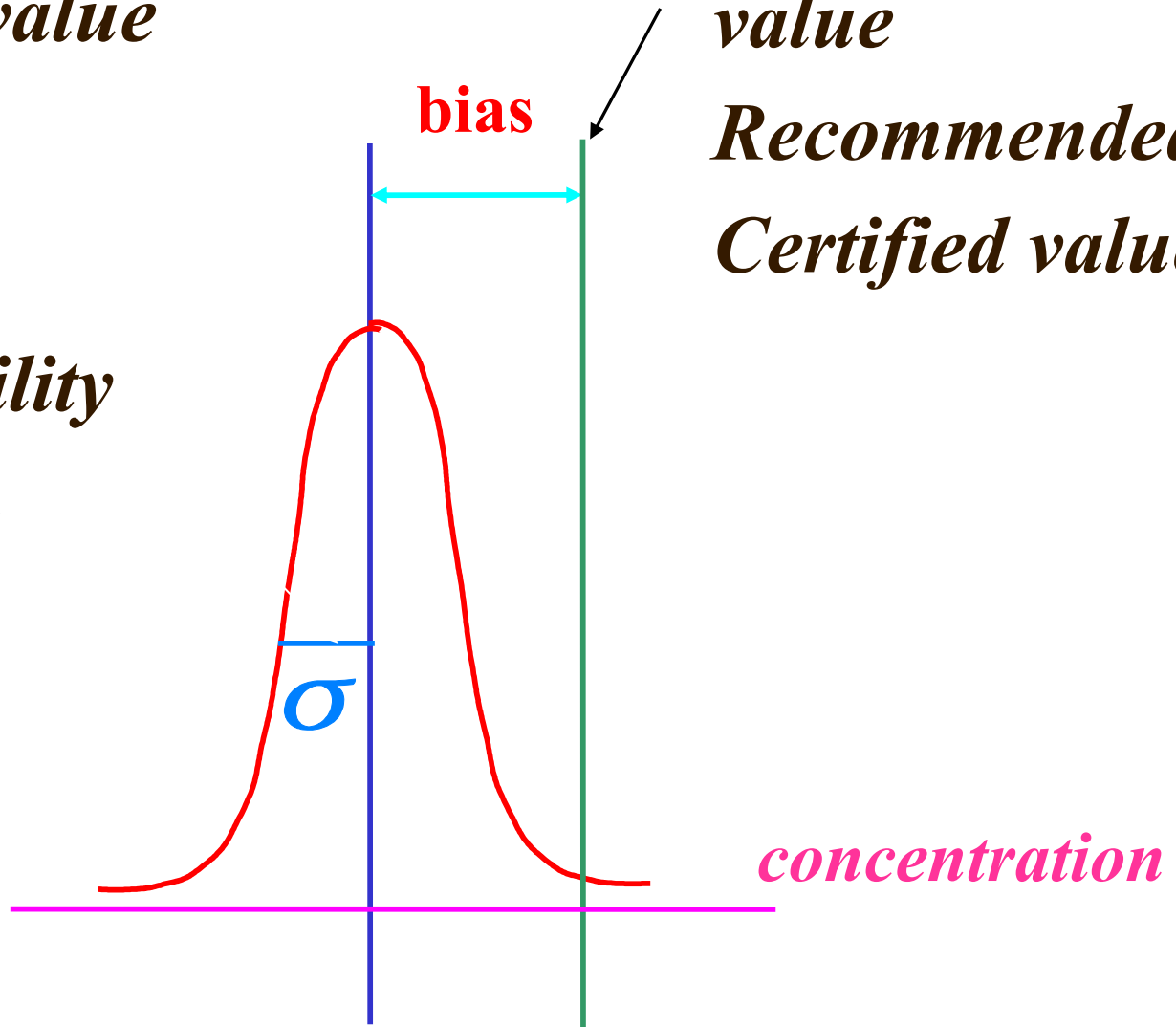
*experimental
value*

*accepted
value*

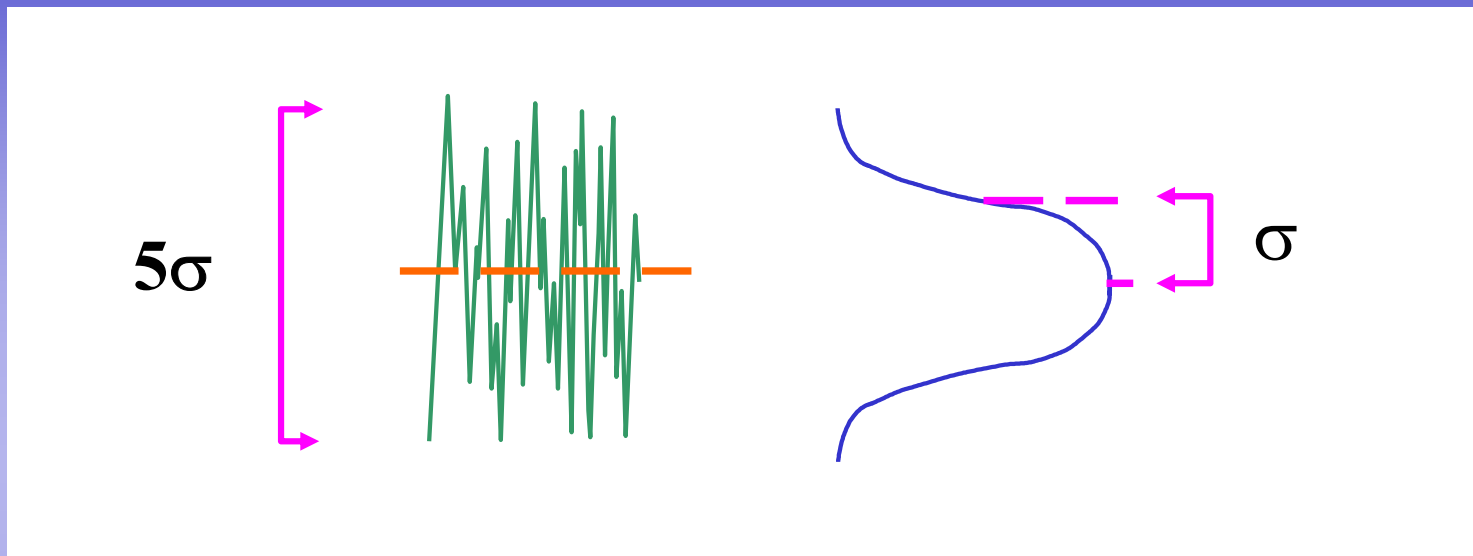
bias

*Recommended,
Certified value*

*repeatability
precision*



Standardní odchylka a fluktuace špička-špička



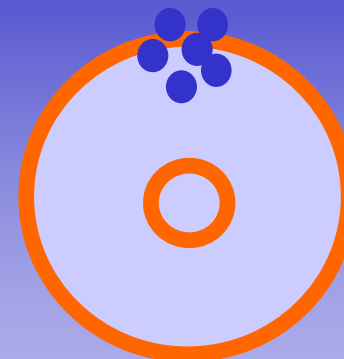
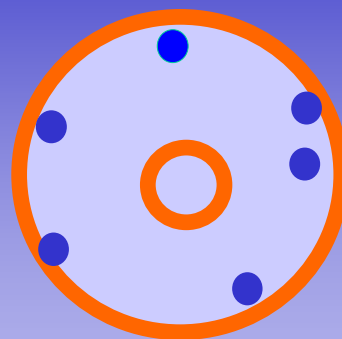
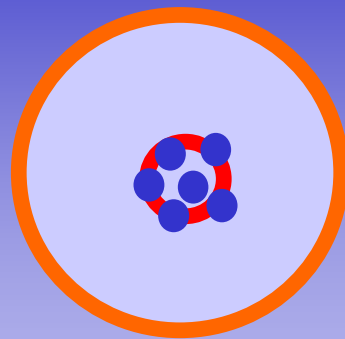
5σ zahrnuje 99% of the populace.
Pro střední hodnotu 100 a standardní
odchylku 1 jsou fluktuace mezi 97.5 a
102.5.

REPRODUKOVATELNOST- REPRODUCIBILITY

- Princip jako v případě opakovatelnosti, navíc se mění jeden další parametr.

- Reprodukovatelnost může být:
 - Mezi laboratořemi,
 - mezi operátory v jedné laboratoři,
 - mezi různými přístroji,
 - v různé dny,
 - atd...

REPEATABILITY x TRUENESS



repeatability

dobrá

špatná

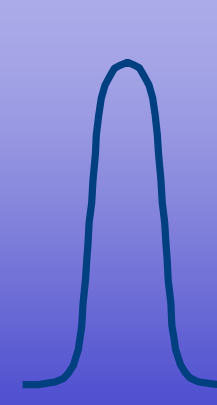
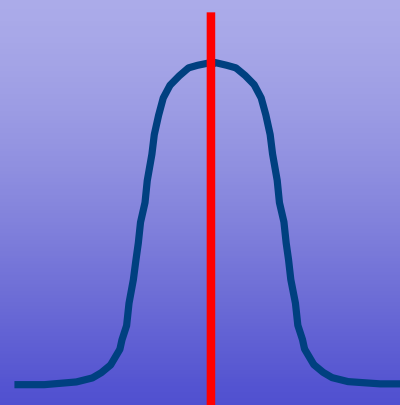
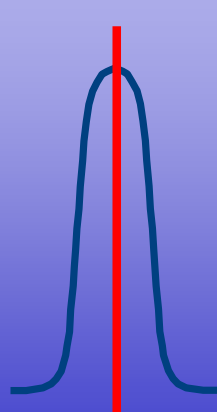
dobrá

trueness

dobrá

dobrá

špatná



PARAMETRY SOUBORŮ DAT

Aritmetický průměr

=střední hodnota

Gaussova = normálního rozdělení, n hodnot

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n}$$

Výběrová standardní odchylka

=parametr rozptýlení výběrového souboru, používá se pro $n > 7$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]}$$

Medián = střední hodnota
necitlivá na odlehlé hodnoty.

Pro n liché je medián souboru hodnot uspořádaných podle velikosti $X_1, \dots, X_{(n+1)/2}, \dots, X_n$ roven prostřední hodnotě z řady:

$$\tilde{X} = X_{(n+1)/2}$$

Pro n sudé je medián roven průměru centrální dvojice

$$\tilde{X} = \frac{1}{2} (X_{n/2} + X_{n/2+1})$$

PARAMETRY SOUBORŮ - ROZPĚTÍ

Standardní odchylka s_R souboru pro $n \leq 7$ se vypočte z rozpětí:

$$s_R = k_n \cdot R$$

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Porovnávání výsledků analýz.
- **Nulová hypotéza**: předpoklad, že mezi srovnávanými hodnotami není žádný jiný rozdíl než ten, který lze vysvětlit přítomností náhodných chyb.
- Nulová hypotéza H_0 se zamítá, jestliže skutečný rozdíl překročí kritickou hodnotu, která odpovídá předem zvolené hladině významnosti α .
- Riziko, že zamítneme správnou nulovou hypotézu, se označuje jako **chyba 1. druhu**, je dáno hladinou významnosti α . $P_I = 1 - \alpha$ je pravděpodobnost, že akceptujeme správnou nulovou hypotézu

STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Při zamítnutí nulové hypotézy je prokázáno, že rozdíl je významný.
- Riziko, že přijmeme nesprávnou nulovou hypotézu, se označuje jako **chyba 2. druhu**, je dáno pravděpodobností β

STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Můžeme-li určit, jaký rozdíl, popř. podíl δ testovaných parametrů je ještě přípustný, získáme ze **specifikované alternativní hypotézy H_1** závěry o souhlasu testovaných veličin:
 - Zamítnutí specifikované alternativní hypotézy pak znamená přijetí nulové hypotézy a přijetí předpokladu souhlasu obou testovaných parametrů.
- Riziko, že přijmeme specifikovanou alternativní hypotézu, jestliže není správná, se označuje β ,

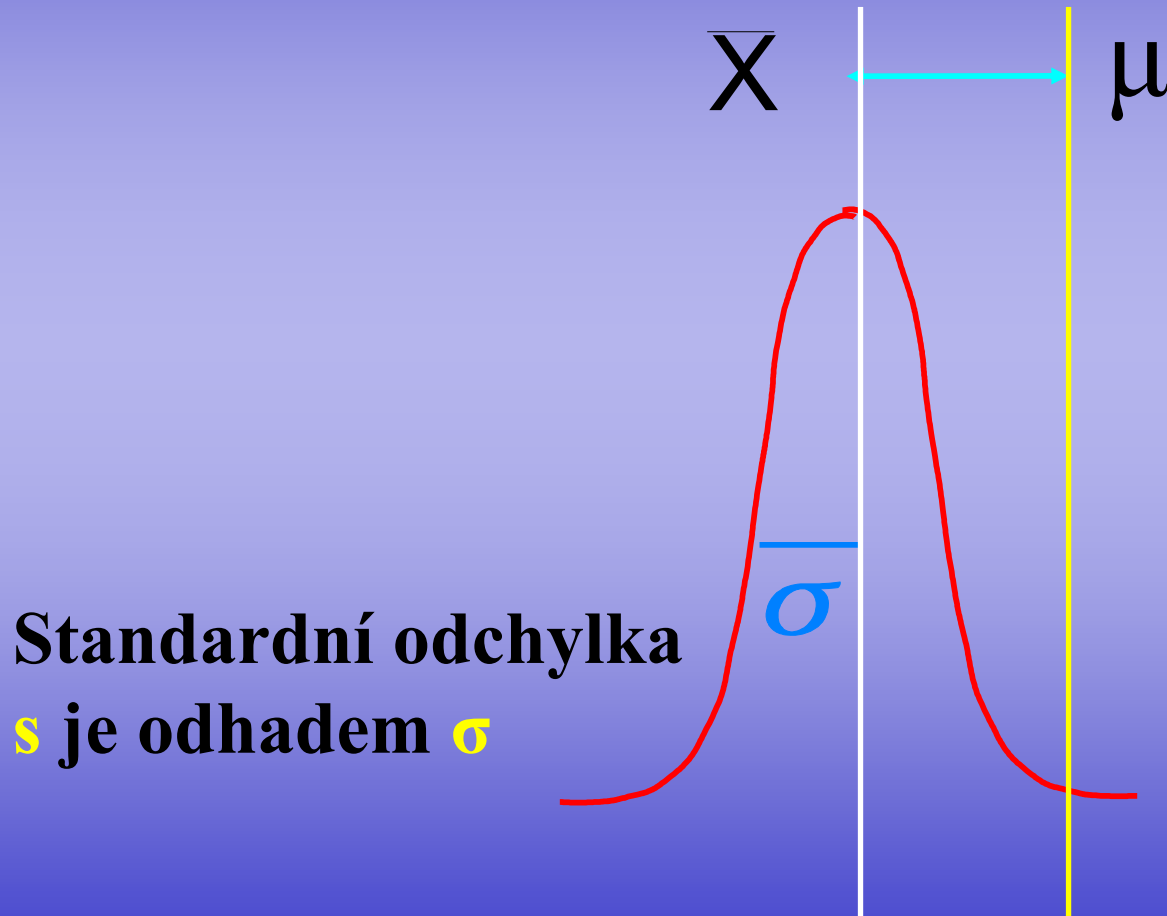
TEST PRAVDIVOSTI (TRUENESS)

Studentův test (Gosset) správnosti/pravdivosti (trueness):

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu|}{s / \sqrt{n}} \quad \text{Je-li } t \geq t_{\text{krit}}(v, \alpha) \quad n > 7$$

pro počet stupňů volnosti $v = n - 1$ a zvolenou hladinu významnosti α , např. $\alpha = 0,05$ pro $P = 95\%$, pak je rozdíl statisticky významný.

PRAVDIVOST - TRUENESS



Standardní odchylka
s je odhadem σ

TEST PRAVDIVOSTI S POUŽITÍM ROZPĚTÍ

Lordův test (pravdivosti)

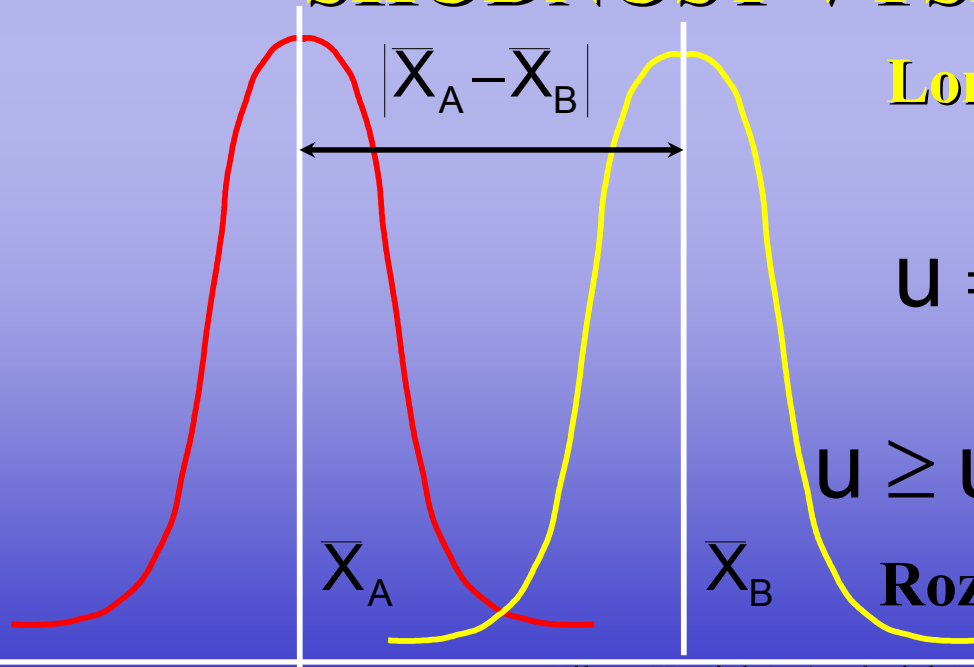
$$n \leq 7$$

$$u_n = \frac{|\bar{X} - \mu|}{R}$$

$$u_n \geq n_{\text{krit}}(n, \alpha) \Rightarrow$$

Statisticky
významný rozdíl

SHODNOST VÝSLEDKŮ



Lordův test shodnosti

$$u = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B} \quad n \leq 7$$

$$u \geq u_{\alpha, \text{krit}} \quad n = n_A = n_B$$

Rozdíl statisticky významný

SHODNOST VÝSLEDKŮ

Testování dvou průměrů

$$\bar{X}_1, \bar{X}_2 \quad n_1, n_2 \quad v = n_1 + n_2 - 2 \quad n_1, n_2 \geq 7$$

$$S_1 \approx S_2$$

Jestliže je hodnota t větší než kritická hodnota t_{krit} , pak je rozdíl průměrů statisticky významný:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{s} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad t \geq t_{\text{krit}}(\alpha, v)$$

$$s^2 = \frac{\sum_i (X_{i1} - \bar{X}_1)^2 + \sum_i (X_{i2} - \bar{X}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

VYLOUČENÍ ODLEHLÝCH VÝSLEDKŮ

T-test: pro $n > 7$

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n \quad T_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{s} \quad T_n = \frac{X_n - \bar{X}}{s}$$

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} \quad s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]}$$

$$T_1, T_n \geq T_{\text{krit}}(\alpha, n) \Rightarrow \text{krajní hodnoty jsou odlehlé}$$

VYLOUČENÍ ODLEHLÝCH VÝSLEDKŮ

Q-test: pro $n \leq 7$

$$Q_1 = \frac{X_2 - X_1}{R} \quad Q_n = \frac{X_n - X_{n-1}}{R} \quad 3 \leq n \leq 7$$

jestliže

$$Q_1, Q_n \geq Q_{\text{krit}}(\alpha, \nu)$$

pak jsou hodnoty Q_1 a Q_n odlehlé

TYPY ANALYTICKÝCH METOD

- Návrh ISO Guide 32 klasifikuje metody chemické analýzy podle charakteru kalibračního postupu:
 1. **Absolutní metody (calculable methods)** – výsledek lze vypočítat na základě vztahů plynoucích přímo z chemických a fyzikálních zákonů s použitím naměřených veličin (titrace, vážková stanovení, coulometrie)
 2. **Relativní metody** – analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který má lineární odezvu na koncentraci stanovované složky. Rozdíly mezi kalibračními a analyzovanými vzorky nemají vliv na signál ve srovnání s velikostí nejistoty měření. Vzorky lze před měřením upravit (přizpůsobení matrice kalibračních vzorků matici analyzovaných vzorků, eliminace interferencí).

TYPY ANALYTICKÝCH METOD

3. **Srovnávací metody** (comparative) - analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který reaguje **nejen** na stanovované složky, ale i na změnu složení matrice. Kalibrování takové metody vyžaduje použití certifikovaných referenčních materiálů (CRM). Jedná se o rychlé metody pro kontrolu technologických procesů (vlnově-dispersní rentgenová fluorescenční spektrometrie při výrobě oceli, slitin, práškových oxidů, keramických materiálů, atd.)

ANALYTICKÝ CHEMIK

- 80% v průmyslových laboratořích, analytický chemik je řešitelem otázek a problémů
- Kvalitní teoretické vědomosti o používaných metodách a schopnost vyvíjet experimentální techniky a volit relevantní, optimální metody
- Vývoj specializovaných analytických postupů pro analýzu rutinních i jedinečných, neobvyklých vzorků, komunikace s odborníky z ostatních oborů pro získání informací o analyzovaných materiálech, schopnost zvolit kompromis mezi cenou analýzy a její správností

PROSTŘEDÍ PRŮMYSLOVÉ ANALYTICKÉ LABORATOŘE



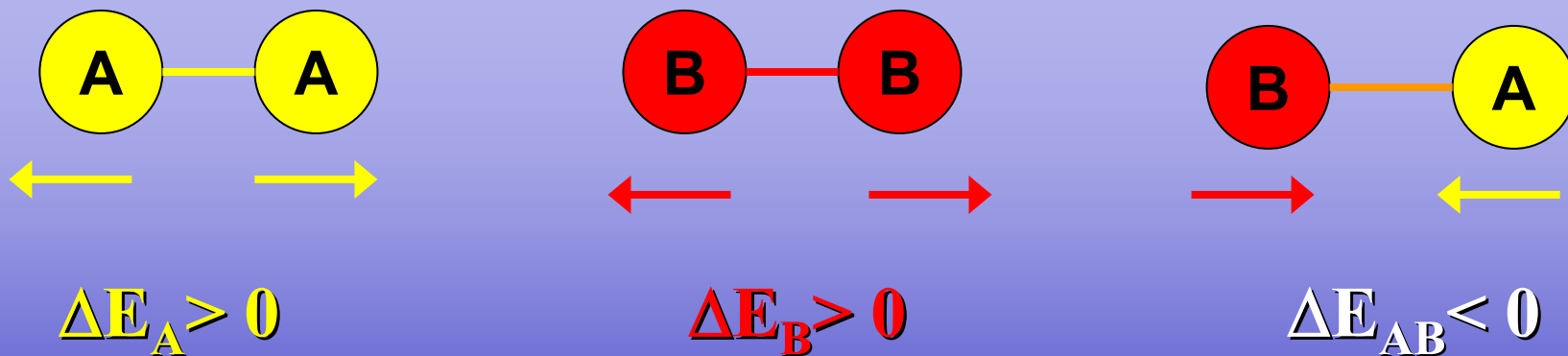
METODA ŘEŠENÍ ANALYTICKÉHO PROBLÉMU

- **znalost chemie daného problému**
- **znalost vzorkování a zpracování vzorku**
- **použití vhodných separačních metod**
- **použití správné kalibrace a standardů**
- **výběr nejlepší metody pro měření analytického signálu**

TEORETICKÉ ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

ROZPOUŠTĚNÍ LÁTEK A ROZTOKY

- Roztok: pevný, kapalný i plynný
- Analytická chemie – kapalná rozpouštědla
- Rozpouštění = překonávání intermolekulárních sil mezi částicemi rozpouštěné látky A = rozptýlení látky v rozpouštědle B



$$\Delta E_A + \Delta E_B + \Delta E_{AB} < 0 \Rightarrow \Delta E_{AB} > \Delta E_A + \Delta E_B$$

POVAHA SIL PŘEKONÁVANÝCH PŘI ROZPOUŠTĚNÍ

Rozpouštěná látka	Rozpouštědlo	Povaha intermolekulárních sil	Rozpustnost
Elektrolyt	Polární	Podobná	
Elektrolyt	Nepolární	Různá	
Neelektrolyt	Polární	Různá	
Neelektrolyt	Nepolární	Podobná	

ROZPOUŠTĚNÍ

Relativní permitivita $\approx \epsilon_R$ dielektrická konstanta

Dipólový moment D

- **Nepolární rozpouštědla**
- **van der Waalovy síly**

Tuhé neelektrolyty:

Rozpustnost je dána (do 10^{-3} mol/l) ΔH_f = skupen. teplo tání \approx oddálení a rozptýlení částic

Kapaliny: mísitelnost podle ϵ_R

Plyny-nepolární molekuly:

O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 rozpustné lépe v n-pentanu, n-hexanu než ve vodě

- **Polární rozpouštědla**
- **Elektrostatické síly**

H_2O : D = 1,84; $\epsilon_R = 80$

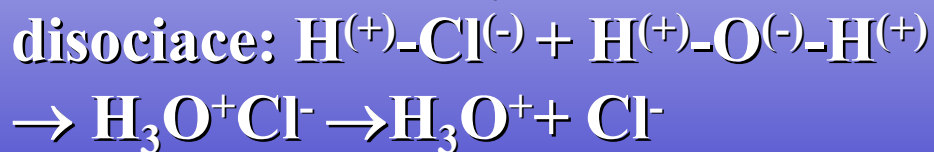
Odstínění přitažlivých sil mezi ionty v roztoku

Iontové sloučeniny: disociace



Disociační stupeň α , vodivost, silné elektrolyty, konc. \times aktivita

Polární sloučeniny: ionizace +



ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- **Tuhý elektrolyt**
 - Ionty v krystalové mřížce
 - Polární molekuly
- **Energie potřebná pro porušení vazby–zisk hydratací iontů**
 \Rightarrow rozpustnost $\approx \Delta E$ (pevnost vazby, hydratace)
- **Pevnost vazby v iontových sloučeninách** – mřížková energie $U = f(z, r, k)$, $z =$ náboj, $r =$ poloměr iontu, $k =$ koordinační č.
- $U = \text{konst. } z^2/r_0$ pro podobné ionty, $r_0 = r_K + r_A$
 r_K, r_A - krystalografické hodnoty \Rightarrow vliv jednotlivých iontů
 $(dU/dr) = \text{konst}(z^2/r_0^2) = \text{konst}(z/r_0)^2$ čtverec iontového potenciálu, změny v řadě podobných sloučenin
- **Hydratační energie iontů E_H** – je úměrná:
 - Pevnosti vazby mezi iontem a molekulou vody (dipól) $\approx z^2/r$
 - Počtu koordinovaných molekul vody
- Ionty poutají molekuly H_2O tím silněji, čím je větší **z** a menší **r**
- Změna $E_H \approx \text{konst}(z^2/r^2) \approx z/r$

ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Iontový potenciál z/r klesá (**z** klesá, **r** roste) $\Rightarrow U, E_H$ klesají, hydratační energie klesá pomaleji, protože při větším r se koordinuje větší počet molekul vody (kompenzace poklesu)
- Rozpustnost iontových sloučenin závisí na bilanci $E_H + U$
 - Ionizace (disociace) = endotermní proces, $U > 0$
 - Hydratace = exotermní proces, $E_H < 0$
- Látka se rozpouští:
 - dobře, je-li $E_H + U < 0$, ($U < |E_H|$)
 - obtížně, je-li $E_H + U > 0$, ($U > |E_H|$)
- Rozpustnost fluoridů alkalických kovů roste $\text{LiF} \Rightarrow \text{CsF}$, protože U klesá od $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ rychleji než E_H (pokles E_H bržděn nárůstem koordinovaných molekul H_2O ($\text{Li}^+ 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}^+ 8\text{H}_2\text{O}$))

ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Rozpustnost solí malého iontu (Li^+ , Na^+ , F^-) se zvětšuje s poklesem z/r protiiontu: $\text{LiF} < \text{LiCl} = \text{LiBr} < \text{LiI}$; $\text{NaF} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$; $\text{LiF} < \text{NaF} < \text{KF} < \text{CsF}$
- Rozpustnost solí velkého iontu (Cs^+ , I^-) se zmenšuje s poklesem z/r protiiontu: $\text{CsF} > \text{CsCl} > \text{CsBr} > \text{CsI}$; $\text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI} > \text{RbI} > \text{CsI}$
- Rozpustnost solí středního iontu (K^+ , Rb^+ , Cl^- , Br^-) se nejdříve s poklesem z/r zmenšuje a pak mírně roste nebo je konstantní: $\text{KF} > \text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI}$; $\text{RbF} > \text{RbCl} > \text{RbBr} < \text{RbI}$; $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} < \text{RbCl} < \text{CsCl}$
- OH^- = malý ion $\Rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Sr}(\text{OH})_2 < \text{Ba}(\text{OH})_2$
- Iontový potenciál: **3,08** **2,02** **1,77** **1,48**
- Velké ionty: PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiF_6^{2-} , CrO_4^{2-} , IO_3^- , NO_3^- : $\Rightarrow \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ (v tomto smyslu klesá z/r kationtů)

ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Vliv struktury elektronového obalu - příklad Pb^{2+} a Tl^+ :

Pb^{2+}	2	8	18	32	2	PbS	PbCrO_4	PbI_2	PbCl_2
Tl^+	2	8	18	32	2	Tl_2S	Tl_2CrO_4	TlI_2	TlCl

- Podobnost Rb^+ s Tl^+ Málo rozpustné soli
 - Rozpustné hydroxidy RbOH , TlOH a karbonáty Rb_2CO_3 , Tl_2CO_3
 - Málo rozpustné $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_6]$
- Výjimka: F^- : $\text{CaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{MgF}_2 < \text{BaF}_2$ (malý ion)
- Výjimka: CO_3^{2-} : $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ (velký ion)
- Výjimka: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (velký ion)
- Vliv z/r na rozpustnost solí kationtů přechodných prvků je omezený – převažuje vliv neobsazených d-orbitalů (ligandové pole, stabilizační energie)

ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Elektrolyty s polární kovalentní vazbou
- Pevnost vazby je větší, než odpovídá iontové přitažlivosti
- Čím menší rozdíl elektronegativit, tím pevnější vazba a tedy menší rozpustnost
- Příklad: podle z/r by měla být rozpustnost AgCl srovnatelná s rozpustností KCl, obecně halogenidů, pouze AgF je dobře rozpustný.

TEORETICKÉ ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

- **Analytické reakce:**
 - Úprava vzorku (rozklad)
 - Dělení a zkoncentrování složek v roztoku
 - Vlastní stanovení
- **Hodnocení chemické reakce:**
 - Termodynamické kritérium
 - Kinetické kritérium
 - Chemická termodynamika-změna energie
 - Chemická kinetika –cesta, mechanismus, rychlost reakce
- **Analytické reakce probíhají (v roztocích)**
 - za konstantního tlaku
 - za konstantní teploty
- **Změna obsahu energie = změna Gibbsovy energie**
- **Kinetika:**
 - Iontové reakce
 - Radikálové reakce

POŽADAVKY NA ANALYTICKÉ REAKCE

1. Rychlé reakce - během promíchání (titrace)
2. Jednoznačné - bez vedlejších produktů
3. Úplnost přeměny – rovnováha → produkty

Chemická rovnováha

- Srážková teorie chemických reakcí



N_A N_B – počet částic v daném objemu

Počet srážek AB je dán kombinačním číslem:

$$\begin{aligned} (N_A + N_B)! / [2!(N_A + N_B - 2)!] - N_A! / [2!(N_A - 2)!] - N_B! / [2!(N_B - 2)!] = \\ = N_A \cdot N_B \end{aligned}$$

Obdobně pro $aA + bB \Leftrightarrow A_a B_b$ je počet možných seskupení =
 $= (N_A)^a \cdot (N_B)^b / a! \cdot b!$

Okamžitá rychlost reakce

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b$$



$$v=k[A]^a \cdot [B]^b \quad v'=k'[C]^c \cdot [D]^d \quad K = k/k'$$

Termodynamická rovnovážná konstanta

$$K_a = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

Standardní termodynamické veličiny ΔG° , ΔH° , ΔS°

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_a \quad T, p = \text{konst.}$$

Δ = konečný – výchozí stav, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta G^\circ = 5,708 \cdot 10^3 \log K_a, \Delta G^\circ \approx \text{J mol}^{-1}$$

Koncentrace látková molární $c_A = n_A/V$

n_A - počet molů, V – objem

Aktivita $a_A = [A] \gamma_A$ [A]-rovnovážná koncentrace
 γ_A – aktivní koeficient, vyjadřuje rozdíly v chování:
solvatace, mezioontové elektrostatické působení
Koncentrační \times termodynamická konstanta

$$K_a = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

• **Aktivní koeficienty, teorie Debye-Hückel:**

✓ **Molální aktivní koef. γ**

✓ **Molární aktivní koef. γ**

✓ **Molární zlomek, aktivní koef. f**

- Silné elektrolyty

- Debye-Hückel:

- $$-\log \gamma = 0.5115 \cdot z_i^2 \sqrt{I} / [1 + \sqrt{I}] \quad 25^\circ\text{C}, z_i - \text{náboj iontu,}$$
$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \text{ iontová síla}$$

- platí pro $c < 10^{-3}$ mol/l

- Limitní D-H vztah: $-\log y_i = 0.5115 z_i^2 \sqrt{I}$

- Slabé elektrolyty (za nepřítomnosti silných elektrolytů)

- **Aktivita = molární koncentrace**, platí pro molekuly bez náboje do $c < 0,1$ mol/l (nedisociované slabé elektrolyty)

- Neelektrolyty (za přítomnosti silných elektrolytů)

- Pro koncentrace $c_0 < 0,5$ mol/l a $I < 5$ je

- $$\log y_0 = k \cdot I$$

- aktivita neelektrolytů v přítomnosti iontů roste \Rightarrow jejich rozpustnost klesá (tzv. vysolování z roztoků)

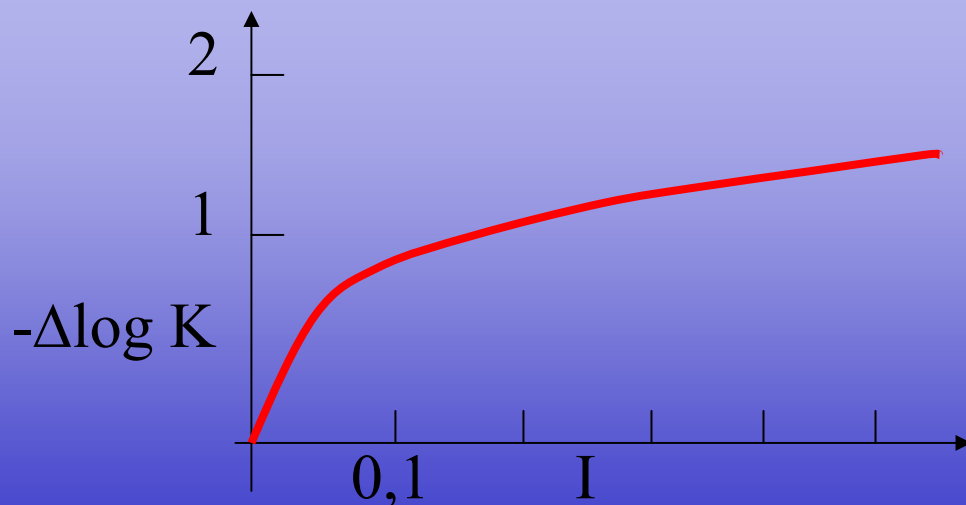
Přepočet termodynamických a koncentračních rovnovážných konstant

$$K_a = \lim (\log K) \text{ pro } I \rightarrow 0$$

$$\log K = \log (K_a) + \Delta \log K$$

$$\Delta \log K = \log K - \log (K_a) = \Delta z_i^2 (\sqrt{I} / [1 + \sqrt{I}] - 0,3I)$$

$\Delta z_i^2 =$ algebraický součet nábojových čísel, Δz_i^2 produktů > 0 , Δz_i^2 výchozích látek < 0



K nejvíce závisí na iontové síle při $I < 0,1$

Úplnost reakce z rovnovážné konstanty



c_A, c_B jsou výchozí koncentrace, přeměna 99,90 %

V rovnováze $[A] = [B] = 0,001c_A$, $[C] = [D] = 0,999c_A$

$$K = \frac{0,999^2}{0,001^2} = 9,98 \cdot 10^5 = 10^6 \quad \text{Je-li } K=10^6 \Rightarrow 99,9\% \text{ přeměna na produkty}$$
$$K = x^2/(1-x)^2$$

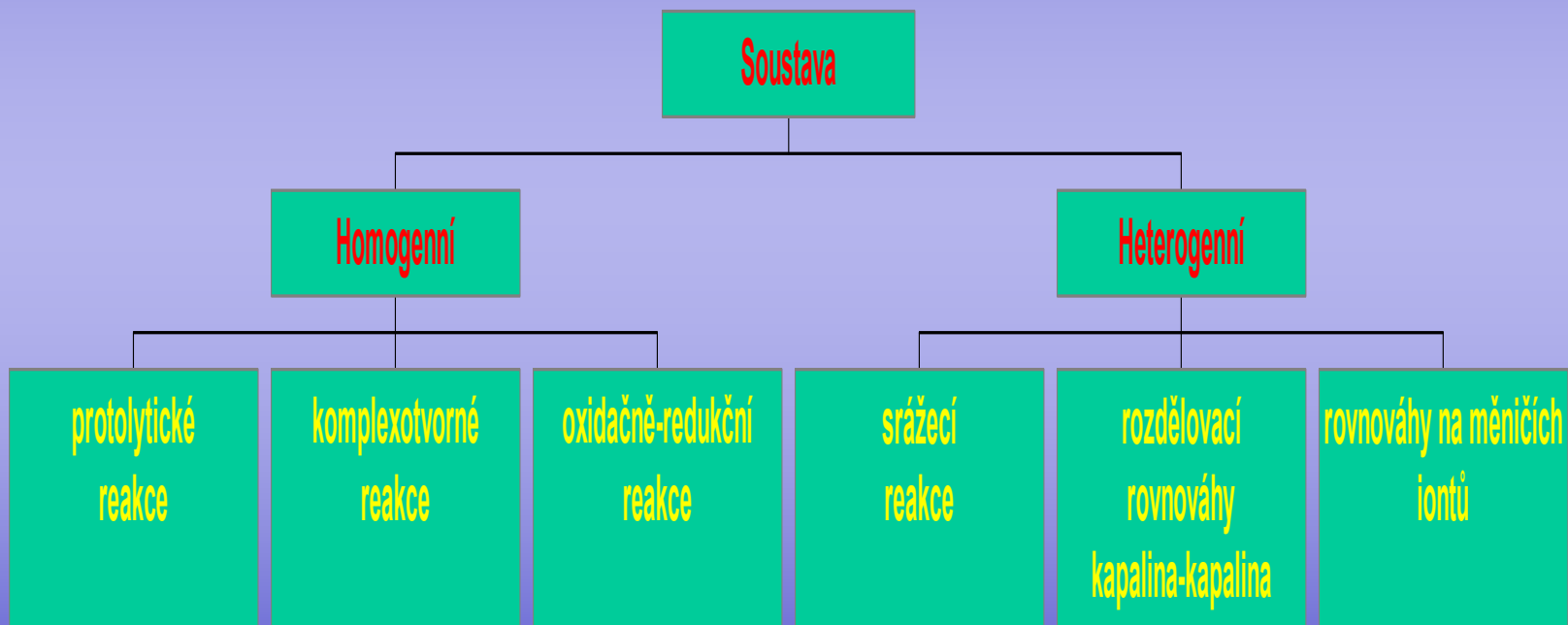
Posun rovnováhy nadbytkem činidla

(fotometrie, gravimetrie, extrakce) × rušení, vedlejší reakce

Vliv kinetiky analytických reakcí

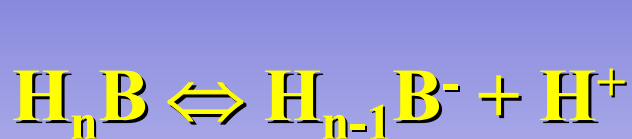
- Poločas < 10 s, titrace, oxidačně redukční děje při $n_1 \neq n_2$ probíhají pomalu
- Využití v kinetických metodách – stanovení koncentrace z časových závislostí
- Zvýšení reakční rychlosti: zahřátím, převedením do reakčního komplexu katalyzátorem

TYPY CHEMICKÝCH ROVNOVÁH

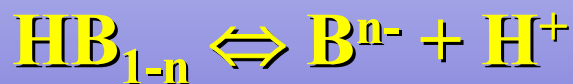


PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

Polyprotická kyselina H_nB



Postupné rovnováhy



Celková rovnováha



$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_{n-1}B^-]}{[H_nB]}$$



Dílčí disociační
konstanta



$$K_{a2} = \frac{[H^+][H_{n-2}B^{2-}]}{[H_{n-1}B^-]}$$

$$K_{H_n} = \frac{[H_nB]}{[H^+][H_{n-1}B^-]}$$



Dílčí protonizační
konstanta

Celková konstanta

$$\beta_{H_n} = \frac{[H^+]^n [B^{n-}]}{[H_nB]} = K_{a1} K_{a2} \dots K_{an}$$



PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

- 2 páry konjugované kyseliny a báze
- Acidobazická rovnováha amfiprotního rozpouštědla = autoprotolýza $2 \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{S}^-$ $K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$
- Protolytická rovnováha kyseliny \longrightarrow
 $\text{HB} + \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{B}^-$
 $K_{\text{SH}} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{SH}]}$
 $[\text{SH}] \gg [\text{HB}], [\text{B}^-], [\text{SH}_2^+]$
- Disociační konstanta báze \longrightarrow
 $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$
- Kyselá disociační konstanta báze \longrightarrow
 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$
 $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$
- $K_a K_b = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ - iontový součin vody

KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- **Komplex: koordinační sloučenina – asociační rovnováha:** $m M + n L \Leftrightarrow M_m L_n$, M-centr. ion, L-ligand
- **Celková konstanta stability β_{nm}** $\beta_{nm} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n}$
- **Stupňovité konstanty stability K :**
 $M + L \Leftrightarrow ML$ $K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$ $ML + L \Leftrightarrow ML_2$ $K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$
 $\beta_{nm} = K_1 K_2 \dots K_n$
- **Tvorná funkce:** je to průměrný počet částic ligandu L vázaných k centrálnímu iontu M při určitém celkovém složení komplexotvorného systému \bar{n}

KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- Bjerrumova tvorná funkce

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\sum_{k=1}^n k\beta_k [L]^k}{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k}$$

c_M a c_L – celkové (analytické) koncentrace kovu a ligandu $[L]$

$$c_L - [L] = [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] = \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n =$$

$$= \sum_{k=1}^n [M]k\beta_k [L]^k = [M] \sum_{k=1}^n k\beta_k [L]^k$$

KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

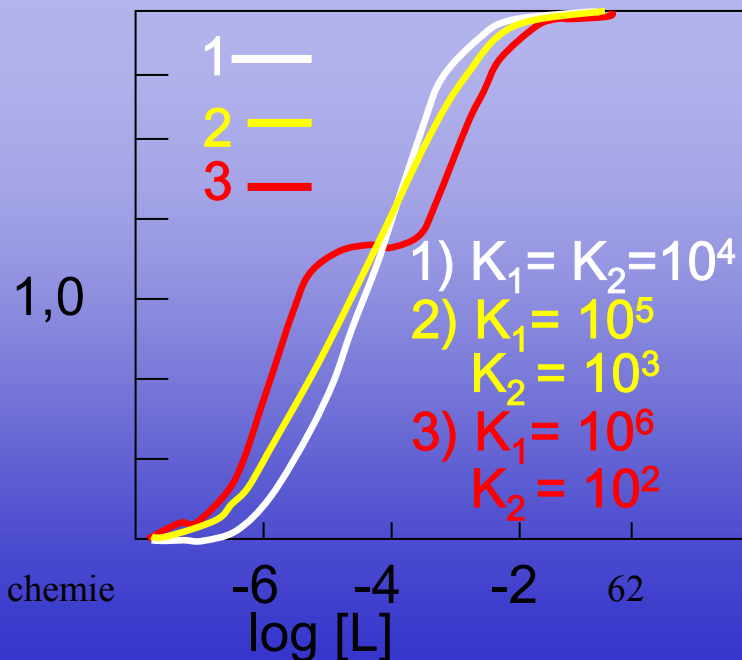
$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] = [M] + [M] \beta_1 [L] + \dots + [M] \beta_n [L]^n$$

$$= [M] \{1 + \beta_1 [L] + \dots + \beta_n [L]^n\} =$$

$$= [M] \left\{ 1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k \right\}, [M] \text{ se v čitateli a jmenovateli vykrátí}$$

\Rightarrow vztah pro \bar{n}

Tvorná funkce $\bar{n} = f\{\log [L]\}$



KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- Poměrné zastoupení jednotlivých komplexů udává distribuční koeficient $\delta_k = [ML_k]/c_M$

$$\delta_k = \frac{\beta_k [L]^k}{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k} = \frac{\beta_k [L]^k}{\alpha_{M(L)}} \quad \alpha_{M(L)} = \text{koeficient komplexní rovnováhy}$$

$$\bar{n} = \delta_1 + 2\delta_2 + \dots + k\delta_k + \dots + n\delta_n$$

- Podmíněná konstanta stability komplexu
Podmíněné koncentrace (hvězdička)

$$\beta_{ML}^* = \frac{[ML^*]}{[M^*][L^*]} \quad \left[\begin{array}{l} [ML^*] = [ML] + [MHL] + \dots = \alpha_{ML} [ML] \\ [M^*] = c_M - [ML^*] = [M] + [MOH] + \dots = \alpha_M [M] \\ [L^*] = c_L - [ML^*] = [L] + [HL] + \dots = \alpha_L [L] \end{array} \right] \quad \beta_{ML}^* = \beta_{ML} \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M \cdot \alpha_L}$$

α_{ML} = koeficient vedlejší reakce

ROZPOUŠTĚCÍ ROVNOVÁHY

- $M_m N_n (s) \rightleftharpoons M_m N_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nN^{m+}$
- I II III
- Silné elektrolyty: v polárním rozpouštědle: I + III
- v nepolárním rozpouštědle I + II
- Slabé elektrolyty: v polárním rozpouštědle I+II+III
- Chemický potenciál $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ Gibbsova energie
Parciální molární volná entalpie

Izotermicko-izobarické děje, $G = U + pV - TS = H - TS$

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ $\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$ je práce spojená s převodem 1 molu rozpuštěné látky ze stavu o jednotkové aktivitě na aktivitu a_i

ROZPOUŠTĚCÍ ROVNOVÁHY

- Rovnováha mezi tuhou fází a nasyceným roztokem $\Delta G = 0$
- $\mu_I = \mu_{III} = m\mu_M^0 + mRT \cdot \ln a_M + n\mu_N^0 + nRT \cdot \ln a_N$
- V pevné fázi jsou konstantní a jednotkové aktivity
- $\mu_I^0 = \mu_{III}^0 + RT \cdot \ln a_M^m \cdot a_N^n$
- Součin rozpustnosti $(K_s)_a = a_M^m \cdot a_N^n$, konst. při konst. T
- $a_M = [M^{n+}] \cdot y_M$ $a_N = [N^{m-}] \cdot y_N$ $K_s = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n =$
 $= (K_s)_a / (y_M \cdot y_N) \Rightarrow$ platí pro určitou hodnotu iontové síly
- Podmíněný součin rozpustnosti $K_s^* = K_s \cdot (\alpha_{M(L)})^m (\alpha_{N(H)})^n$
- Rozpustnost elektrolytu: c [mol/l], stechiometrie sraženiny-
- $n(M_m N_n) : nM : nN = 1 : m : n \Rightarrow [M^{n+}] = m \cdot c$, $[N^{m-}] = n \cdot c$

$$\Rightarrow c = \sqrt{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

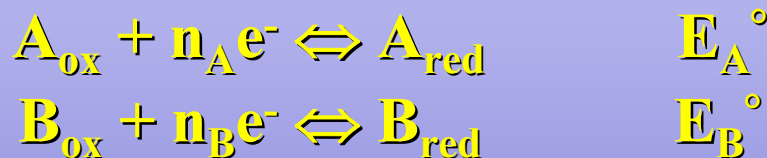
OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ ROVNOVÁHY

- Oxidoredukční děje – koná se elektrická práce × protolytické a komplexotvorné rovnováhy
- Elektrická práce je spojena s převodem $n=n_A n_B$ elektronů z redukované formy látky B na oxidovanou formu látky A:

$$-\Delta G = n_A n_B F E^\circ$$

kde n_A , n_B jsou látková množství, F je Faradayova konstanta ($96\,484\text{ C mol}^{-1}$) a E° je standardní napětí článku.

- Redoxní páry = parciální reakce:



Nernst-Petersova rovnice:

$$EA = EA^\circ + [RT/(n_A F)] \ln(a_{A_{\text{ox}}}/a_{A_{\text{red}}})$$

Standardní H-elektroda, $p = 101,32\text{ kPa}$, $a_{\text{H}^+} = 1$, $c = 1,18\text{ mol/l}$
HCl, Pt černě, H_2 plynný, $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

A. Rozpouštění

- 1) ve vodě
- 2) v kyselinách
- 3) v hydroxidech

Rozklad „na mokré cestě“:

- HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HF
- Kádinky, misky, tlakové autoklávy: sklo, křemen, porcelán, PTFE
- Zahřívání: plynový kahan, elektrická plotna, mikrovlnný ohřev

B. Tavení

- 1) kyselé
- 2) alkalické

Rozklad na „suché cestě“:

- soda, potaš, borax, disíran, hydroxidy – převod na soli rozpustné v kyselinách a v H₂O
- Kelímky Pt, Ni, Fe, skelný grafit
- Zahřívání: plynový kahan, muflová pec

PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Rozklad v kyselinách**

- ✓ **HCl, zředěná 1+1 (6 mol/l), bez oxidač. účinku**

- ❖ **Rozpouští:**

1. **Kovy se záporným redukčním potenciálem**
2. **Slitiny Fe s Cr, Co, Ni, Ti**
3. **Soli slabých kyselin**
4. **Karbonátové rudy**
5. **Oxidické rudy (Zn, Mn, Fe)**
6. **Hydrolytické produkty (BiOCl)**

- ❖ **Nerozpouští:**

1. **Bauxit, korund**
2. **Spinely $M^{II}O \cdot M^{III}_2O_3$**

PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Rozklad v kyselinách**

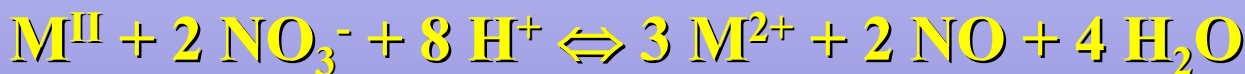
- ✓ **HNO₃, zředěná 1+1 (cca 4,6 mol/l, 30%), také konc., oxidační účinky, dusičnany - rozpustné.**

- ❖ **Rozpouští:**

1. **Většinu kovů s výjimkou Au a platinových kovů**

2. **Slitiny: Bi, Cd, Cu, Pb, Fe-Mn, Fe-P**

3. **Rudy: Cu, Mo, Co, Ni**



As, Sb přecházejí do rozt. (H₃AsO₃), Sn – sráží se kys. cíničitá:



Koncentrovaná HNO₃ ⇒ pasivace Al, Cr, Fe

⇒ oxidace organických látek

PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Rozklad v kyselinách**

- ✓ **HCl + HNO₃ (3+1) lučavka královská**

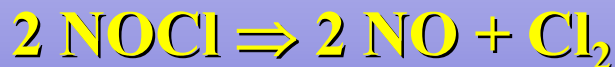
- ❖ **Rozpouští:**

1. **Platinové kovy a Au**

2. **Rudy a některé silikáty**

3. **Fosfidy, arsenidy, antimonidy, sulfidy ⇒ kyselina fosforečná, arseničná, chloroantimoničná**

Aktivní složkou je Cl₂ a NOCl



PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- Rozklad v kyselinách

- ✓ HF koncentrovaná

- ❖ Rozkládá všechny silikáty:



Rozklady hornin, rud (Nb, Ta, W), skel, keramiky, slitin.

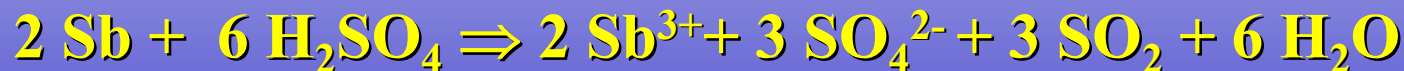
Používá se ve směsi s H_2SO_4 nebo HClO_4 (zvýšení teploty varu), kys. sírová váže vodu a zabraňuje tak hydrolýze, kyselina chloristá má oxidační účinky

- ✓ H_2SO_4

- ❖ Zředěná se chová jako HCl

Samostatně - omezené použití, sírany méně rozpustné než chloridy

- ❖ Koncentrovaná - oxidační účinky, např. rozp. Sb:



Fosfidy, arsenidy \Rightarrow kys. fosforečná, arseničná

Kjeldalizace – mineralizace organických dusík. látek

PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Rozklad v kyselinách**
 - ✓ **HClO₄ koncentrovaná (72%) má oxidační účinky za zvýšené teploty**
 - ❖ **Rozpouští:**
 1. **Oceli (Cr, Si, V, P)**
 2. **Karbidy kovů**
 3. **Ve směsi s HF pro rozklad silikátů**
 - ❖ **Výhoda: rozpustné soli**
 - ❖ **Nevýhoda: exploze s organickými látkami**
 - ✓ **H₃PO₄ – rozklady slitin, ferrovanad, ferrosilicium, ferrochrom, ferrobobor**

PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- Rozklad v hydroxidech

- ✓ NaOH, KOH (35%)

- ❖ Rozpouštějí lehké slitiny (Al, Zn, Si, Mg), vznikají hlinitany, zinečnatany, křemičitany:



PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Alkalické tavení**

- ❖ Rozkládají se: křemen, sklo, porcelán, smalty, cement, hlinitokřemičitany
- ✓ Hlinitokřemičitany přecházejí na rozpustné alkalické hlinitany a křemičitany, ostatní oxidy přejdou na karbonáty nebo depolymerují a v HCl přejdou na rozpustné chloridy
- ✓ NaOH, KOH
tavení v kelímcích z Ag, Ni nebo Fe
- ❖ Rozkládají se: rudy W, Sn, Cr, Ti, Sb, Zr, karborundum, bauxit, částečně silikáty
- ✓ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 – vznik borátových skel rozp. ve zřed. kyselinách – zachování Si v roztoku.

PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Slinování – sintrace**

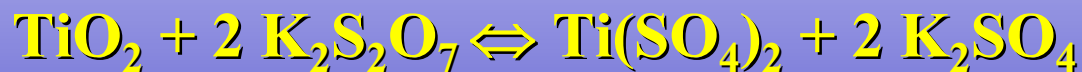
Reakce v pevné fázi za zvýšené teploty, avšak pod bodem tání sintračního činidla (Na_2O_2)

Pt kelímky, slinutá hmota se rozpouští v H_2O

- **Kyselé tavení**

Převedení zásadotvorných oxidů na rozpustné soli

✓ KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$



❖ Rozkládají se: hlinitany, spinely, rudy Cu, Sb, Ni, Ti,

Loužení síranů Zr a Ti za chladu při okyselení H_2SO_4

PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Kyselé tavení**

Aktivní složkou síranového tavení je SO_3



ANALÝZA KVALITATIVNÍ

- **Důkaz**

- Chemické metody
- Instrumentální metody

- **Poznatky**

- Senzorické posouzení vzhledu (krystal. stav, homogenita, zápach, barva)
- Změny v závislosti na fyzikálních podmínkách (zahřívání, barvení plamene)
- Analytické reakce mezi zkoumanou látkou a analytickým činidlem (acidobazické, srážecí, komplexotvorné, oxidačně redukční, katalytické)

Anorganická kvalitativní analýza – iontové reakce

Postup kvalitativní analýzy

1. Odběr vzorku a jeho popis
2. Předběžné zkoušky
3. Převedení vzorku do roztoku
4. Důkaz kationtů v 1/3 roztoku
5. Důkaz aniontů v 1/3 roztoku
6. Ověření výsledků ve zbývajícím roztoku
7. Závěr rozboru

Obecné zásady

1. Množství vzorku \Rightarrow pracovní technika
2. Část vzorku uschovat
3. Předběžné zkoušky
4. Dokazovat jen ty prvky, které mohou být přítomny na základě předběžných zkoušek
5. Výsledek rozboru musí souhlasit s pozorováním

Předběžné zkoušky

Povaha vzorku

- Zahřívání v plameni za přístupu vzduchu
 - ✓ Hoření (organické látky)
 - ✓ Těkání, sublimace (amonné soli)
 - ✓ Tání (soli alkalických kovů)
 - ✓ Zbytek po žíhání (sloučeniny těžkých kovů \Rightarrow oxidy)
 - ✓ Barvení plamene (Na, Ca, K, Ba, Cu, B)
- Zkouška s H_2SO_4
 - ✓ Zředěná: vývin plynů za chladu (CO_2 uhličitany, NO_2 dusitany) a za tepla (SO_2 ze siřičitanů a thiosíranů, H_2S ze sulfidů, HX z halogenidů)
 - ✓ Koncentrovaná: uhelnatění organických látek, oxidace Br^- a I^- vývin Br_2 a I_2

Selektivita a provedení analytických reakcí

- Podle stupně selektivity rozlišujeme analytické reakce:
 - ✓ Skupinové \approx skupinová činidla – vhodná pro dělení skupin iontů
 - ✓ Selektivní \approx selektivní činidla – za určitých podmínek důkaz omezené skupiny iontů – důkaz jednoho iontu vyžaduje více selektivních reakcí
 - ✓ Specifické \approx za předepsaných podmínek se dokazuje jediný ion
- Provedení reakcí
 - ✓ Zkumavkové (5 ml, 1 ml), mikrozkušavka (0,1 ml)
 - ✓ Kapkové (0,3 ml)
 - ✓ Mikroskopové 0.01 ml

$D = P/(V \cdot 10^6)$, P = mez postřehu (μg), V (ml), D = mezní zředění, $\text{pD} = -\log D$

