



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(08)

Parametry charakterizující vlastnosti látek

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

(08) Parametry charakterizující vlastnosti látek

Parametry charakterizující vlastnosti látek

Struktura, funkční skupiny

Molekulová hmotnost

Bod tání, bod varu (bod sublimace)

Tenze par

Rozpustnost ve vodě

Rozpustnost v tucích

Rovnováha organická fáze – voda

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda

Organické kyseliny a báze, konstanty acidity a rozdělovací chování

Persistence v prostředí

Chiralita látek

Fyzikálně-chemické vlastnosti řídící environmentální distribuci chemických látek

Molekulová hmotnost, Struktura
Hydrofóbcita, Polarita, Reaktivita
Tenze par, Rozpustnost ve vodě
Rozpustnost v tucích, Adsorptivita
Henryho konstanta, K_{OW}
$K_{Water/air}$, $K_{Particle/air}$, $K_{Water/bio}$, $K_{Particle/water}$, $K_{Water/soil}$

Environmentální procesy a parametry

Proces	Parametr
Fyzikální transport	
Meteorologický transport	Rychlost větru
Bio-příjem	Biomasa
Sorpce	Obsah OC v půdách a sedimentech
Těkání	Turbulence, rychlost výparu, reareační koeficient, obsah OC v půdě
Odtok	Rychlost srážek
Vymývání	Adsorpční koeficient
Spad	Koncentrace částic Rychlost větru
Chemické procesy	
Fotolýza	Intenzita záření Propustnost A, W
Oxidace	Koncentrace oxidantu a retardéru
Redukce	Koncentrace O ₂ , Fe ²⁺
Hydrolyza	pH, T
Biologické procesy	

Biotransformace

Populace mikroorganismů, úroveň živin, T, pH
 Research Centre for Toxic Compounds in the Environment



Environmentální parametry

Compound	Reference dose (mg/kg·d)	Carcinogenic slope factor [(mg/kg·d) ⁻¹]	Solubility (mg/L at 25°C)	Vapor pressure (mm Hg at 25°C)
Perchloroethylene (tetrachloroethylene)	0.171 (inh)	0.175 (inh)	150 (at 20°C)	18.47
	0.01 (oral)	0.052 (oral)		
Trichloroethylene	0.01 (inh)	0.4 (inh)	1366	74
	0.0003 (oral)	0.011 (oral)		
1,1-Dichloroethylene	0.057 (inh)	0.175 (inh)	2500	591
	0.05 (oral)	0.6 (oral)		
Vinyl chloride	0.0286–0.01 (inh)	0.03 (inh)	2763	2660
	0.003 (oral)	1.5 (oral)		

Sources: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>, EPA Toxic Profiles.

<http://www.epa.gov/iris/subst/>, IRIS (EPA Integrated Risk Information System).

<http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/>, EPA Technology Transfer Network Air Toxics Website.

<http://risk.lsd.ornl.gov/cgi.bin/tox/>, RAIS (EPA Risk Assessment Information System).

EPI Suite QSPRs -

Estimating Physical-Chemical Properties

- ↪ Quantitative Structure Property Relationships (QSPRs) developed by Syracuse Research Corporation for USEPA
- ↪ Estimation program used by regulators (US, Canada, EU), industry scientists, and environmental chemists in general
- ↪ Download and use from:
<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedl.htm>
- ↪ We will use it to estimate physical-chemical properties (VP, Kow, HLC, S, Koc) and atmospheric oxidation rates
- ↪ Estimations developed based on 1,000's of measured values
- ↪ Input chemical structure using CAS number or Simplified Molecular Input Line Entry System (SMILES) notation

Staci Simonich

EPI Suite – SMILE Notation

- ↪ For most chemicals, you will be able to input CAS number directly and the program will generate the SMILE notation
- ↪ In some cases, you will have to generate the SMILE notation if the CAS number is not recognized or you are modeling a chemical without a CAS number
- ↪ Depicts molecular structure as a 2-D picture
- ↪ C = carbon, N = nitrogen, S = sulfur, F = fluorine, O=oxygen, etc
- ↪ Aliphatic atoms = upper case; aromatic atoms = lower case; H's not included in notation
- ↪ Single bonds = no notation (CC); double bonds = '='; triple bonds = '#'
- ↪ Branches = (); example C(=O)
- ↪ See “SMILE Help” file in program for details and examples!

Tlak nasycené páry a bod varu kapaliny

Typickou vlastností kapalin je jejich **vypařování**.

Při každé teplotě přechází **určitá část molekul vlivem tepelné energie do skupenství plynného**.

Dochází-li k vypařování v uzavřeném prostoru, vyplněném kapalinou jen zčásti, ustaví se při každé teplotě mezi kapalinou a její párou rovnováha.

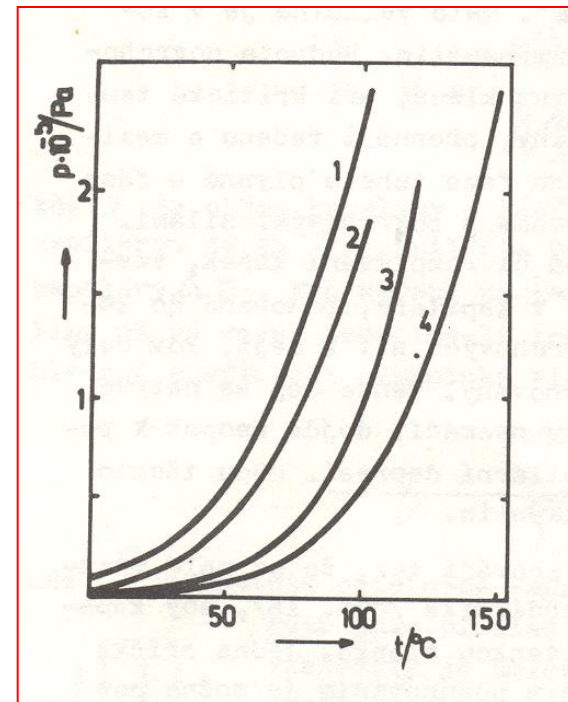
Tato rovnováha je **rovnováhou dynamickou**, při které v daném časovém okamžiku zkondenzuje z páry stejný počet molekul, jako se z kapaliny vypaří.

Tlak nasycené páry a bod varu kapaliny

Tlak páry kapaliny při uvedené rovnováze se nazývá tenze či tlak nasycené páry.

Závislost tenze par na teplotě:

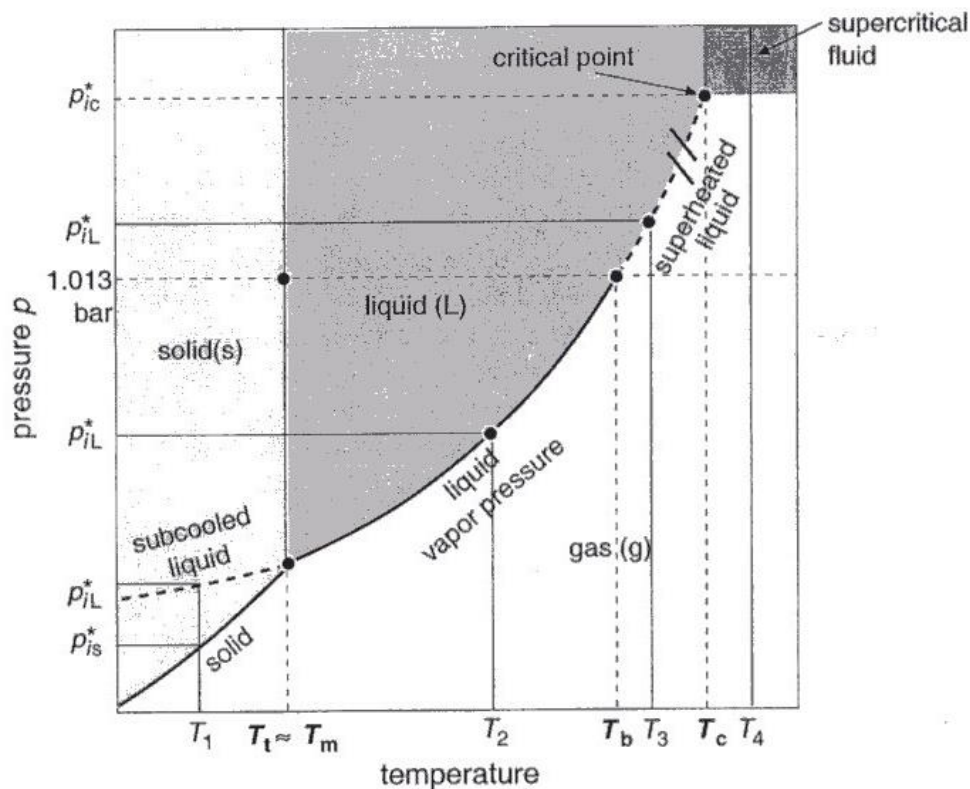
$$\log p = - A / T + B$$



Teplota, při níž dosáhne tenze páry vnějšího (atmosférického) tlaku, se nazývá bod varu.

Při vnějším tlaku 0,101325 MPa - normální bod varu.

Vapor Pressure



Vapor Pressure – the pressure the gas phase exerts when it is in equilibrium with its solid or liquid phase

Subcooled or Supercooled liquid vapor pressure – vapor pressure that a solid substance would have if it were liquid at environmental temperatures

Because of **low concentrations in the environment**, there are few solid crystals of anthropogenic chemicals (vapor pressure of solid) so the vapor pressure is more like that of a liquid – a subcooled liquid

Staci Simonich

Tenze par (VP)

Tenze (tlak) par P^0 je definován jako tlak par látky v rovnováze s čistou kondenzovanou fází.

Bod varu T_b – teplota při které je P^0 látky rovna 101,325 kPa (rozsah nasycené tenze par při 25 °C pro důležité třídy organických polutantů).

Pro látky s hodnotou okolní tenze par pod 10^{-12} atm (například DDT, PCB, BaP) nebudeme očekávat, že by vypařování bylo důležitým environmentálním procesem.

Vzhledem k extrémně nízké hodnotě rozpustnosti ve vodě těchto látek (vyplývající z jejich vysokých hodnot fugacit ve vodné fázi), pokud jsou přítomny v povrchové vodě, **je možné očekávat jejich transport do atmosféry.**

Tenze par (VP)

Tenze par určuje speciaci látky
v atmosféře – plynná fáze vs.
tuhé částice.

Vzhledem k rozsahu teplot
v atmosféře – tenze par dané
látky se může měnit
v rozsahu více než jednoho
řádu – teplotní závislost
tenze par.

Molekulární interakce ovlivňující
tenzi par – intermolekulární
interakce ovlivňující
specificky tenzi par, nárůst
v homologických řadách.

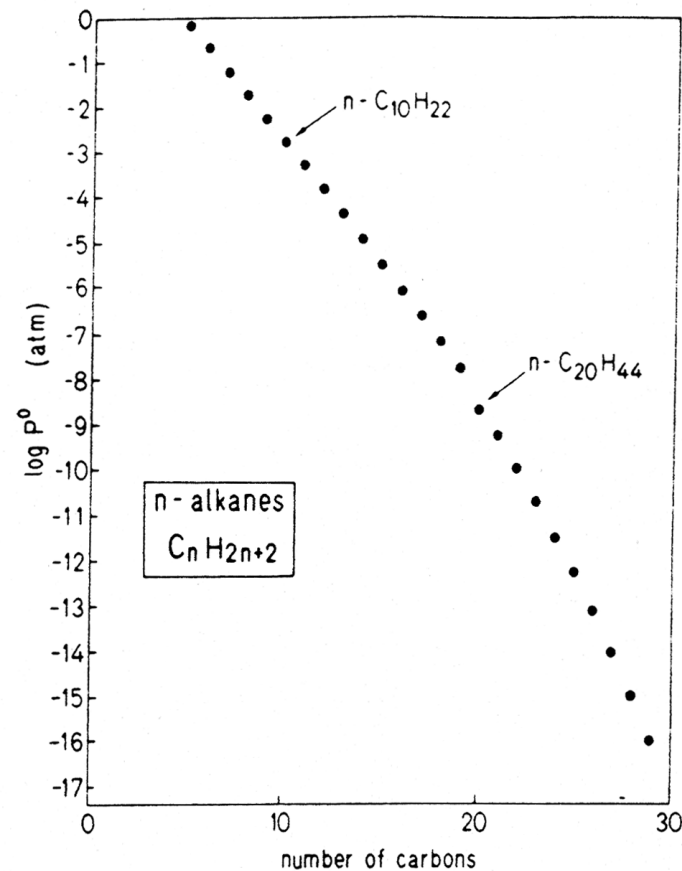


Figure 4.5 Vapor pressure at 25°C of *n*-alkanes as a function of chain length

Vapor Pressure – Unit Conversions

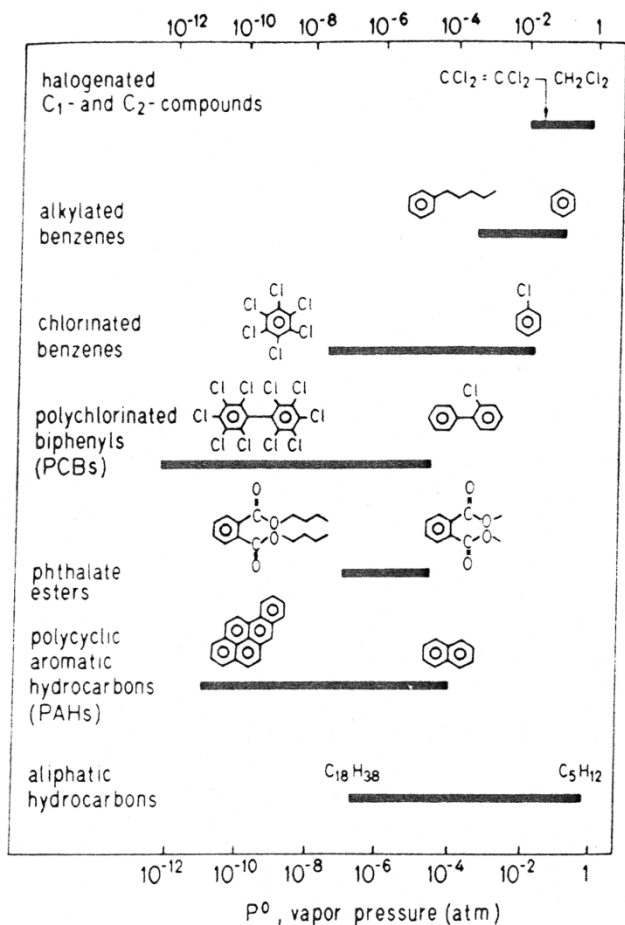
Pressure Conversion Factors.^a

	kPa	bar	torr	atm	psi
1 kPa	1.000	1.0000×10^{-2}	7.501	9.869×10^{-3}	0.1450
1 bar	100.0	1.0000	750.1	0.9869	14.50
1 torr	0.133	1.333×10^{-4}	1.000	1.316×10^{-2}	1.934×10^{-2}
1 atm	101.3	1.0133	760.0	1.0000	14.70
1 psi	6.895	6.895×10^{-2}	51.71	6.805×10^{-2}	1.0000

^a To use the table to convert from atm to kPa use the entry in the atm row and kPa column to find 1 atm = 101.33 kPa.

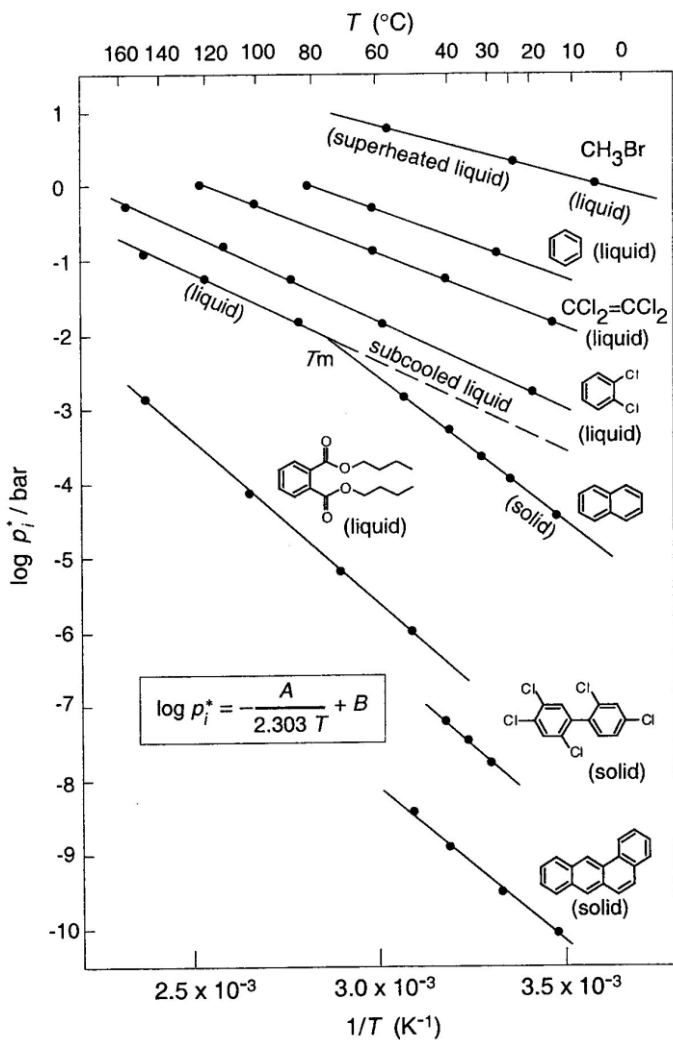
Staci Simonich

Tenze par (VP)



4.1 Ranges at 25°C in saturation vapor pressure (P^0) values for some important s of organic compounds.

Liquid - Vapor Equilibrium



This relationship can be used as long as the compound **does not change state** (become a solid) within the temperature range



If we extrapolate below the melting point temperature, we get an estimate of the subcooled liquid vapor pressure

Staci Simonich

Přehled tenzí par vybraných látek

alkanes	vapor pressure [kPa]
n-octane	$1.9 \cdot 10^0$
n-nonane	$5.9 \cdot 10^{-1}$

monoaromatics	vapor pressure [kPa]
benzene	$1.3 \cdot 10^1$
toluene	$3.8 \cdot 10^0$
ethylbenzene	$1.3 \cdot 10^0$
m-xylene	$1.1 \cdot 10^0$
p-xylene	$1.8 \cdot 10^0$
o-xylene	$8.8 \cdot 10^{-1}$
n-propylbenzene	$4.6 \cdot 10^{-1}$
tert.-butylbenzene	$2.9 \cdot 10^{-1}$
4-ethyltoluene	$3.5 \cdot 10^{-1}$
1,3,5-trimethylbenzene	$3.3 \cdot 10^{-1}$
1,2,4-trimethylbenzene	$2.8 \cdot 10^{-1}$
1,2,3-trimethylbenzene	$2.3 \cdot 10^{-1}$
4-nonylphenol	$1.0 \cdot 10^{-4}$

PAH	vapor pressure [kPa]
phenanthrene	$1.6 \cdot 10^{-5}$
fluoroanthene	$1.2 \cdot 10^{-6}$
pyrene	$6.0 \cdot 10^{-7}$
benz[a]pyrene	$7.3 \cdot 10^{-10}$

chlorinated aromatics	vapor pressure [kPa]
chlorobenzene	$1.6 \cdot 10^0$
1,2-dichlorobenzene	$1.8 \cdot 10^{-1}$
1,3-dichlorobenzene	$2.9 \cdot 10^{-1}$
1,4-dichlorobenzene	$2.3 \cdot 10^{-1}$
pentachlorobenzene	$1.3 \cdot 10^{-4}$
hexachlorobenzene (HCB)	$2.4 \cdot 10^{-6}$
dichlordiphenyltrichloroethan (DDT)	$2.1 \cdot 10^{-8}$
dichlorodipenyldichloroethene (DDE)	$8.0 \cdot 10^{-7}$
2-chlorophenol	$3.4 \cdot 10^{-1}$

Chlorinated HC	vapor pressure [kPa]
trichloromethane (chloroform)	$2.6 \cdot 10^1$
trichloroethene	$9.1 \cdot 10^0$
tetrachloroethene	$2.5 \cdot 10^0$
α (C ₂ H ₂ Cl ₄)	$6.0 \cdot 10^{-6}$
γ (C ₂ H ₂ Cl ₄)	$5.6 \cdot 10^{-6}$

PCB	vapor pressure [kPa]
PCB 28 (2,4,4'-trichlorobiphenyl)	$2.6 \cdot 10^{-5}$
PCB 101 (2,2',4,4,5,5'-pentachlorobiphenyl)	$3.4 \cdot 10^{-6}$
PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl)	$1.3 \cdot 10^{-7}$

	vapor pressure (kPa)
BaP	$7 \cdot 10^{-10}$
DDT	$2 \cdot 10^{-8}$
HCB	$2 \cdot 10^{-6}$
benzene	$1 \cdot 10^1$
CFC13	$3 \cdot 10^3$

Direct Measurement of Vapor Pressure

Measuring method	Substances		Recommended range
	Solid	Liquid	
Dynamic method	Low melting	Yes	10^3 to 10^5 Pa
Static method	Yes	Yes	10 Pa to 10^5 Pa
Isoteniscope method	Yes	Yes	10^2 Pa to 10^5 Pa
Effusion method: vapour pressure balance	Yes	Yes	10^{-3} to 1 Pa
Effusion method: Knudsen cell	Yes	Yes	10^{-3} to 1 Pa
Effusion method: isothermal thermogravimetry	Yes	Yes	10^{-10} to 1 Pa
Gas saturation method	Yes	Yes	10^{-5} to 10^3 Pa
Spinning rotor method	Yes	Yes	10^{-4} to 0.5 Pa

*from OECD Guideline

↙ **Gas saturation** – saturation vapor phase produced by passing over solid at constant temperature; Effusion – weight loss through orifice into a vacuum at constant temperature

↙ Uncertainty in measurement increases as VP decreases!

↙ **OECD Guidelines:**

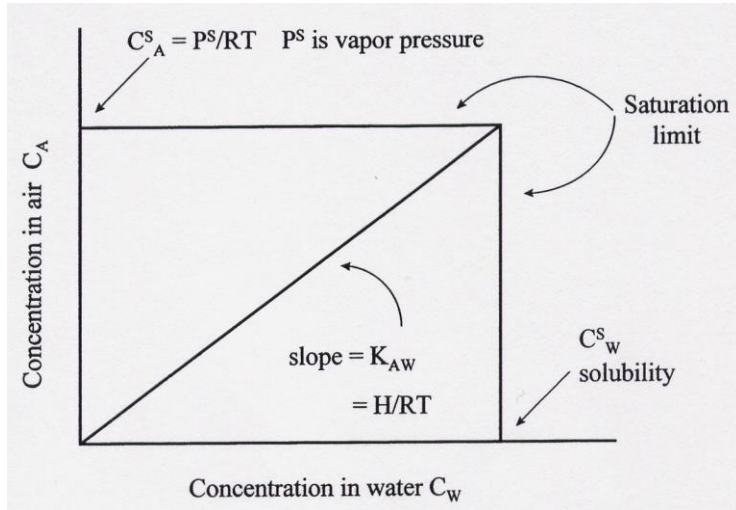
http://www.oecd.org/document/40/0,3343,en_2649_34377_37051368_1_1_1_1,00.html free download or on reserve in library

↙ See “The Vapor Pressure of Environmentally Significant Organic Chemicals: A review of methods and data at ambient temperature” A. Delle Site, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1997, 26, 157 - 193

Staci Simonich

Air-Water Partitioning – Henry's Law Constant

The solubility of a gas in water as a function of pressure



$$K_{iH} = \frac{P_i}{C_{iw}} = \text{Pa m}^3/\text{mol}$$

Vapor Pressure

Water Solubility

*from Boethling and Mackay

Dimensionless Henry's Constant = $K_{iaw} = \frac{K_{iH}}{RT} = C_A / C_W$

- ↪ K_{aw} can be significantly affected by temperature
- ↪ In general, as temperature increases K_{aw} increases

Staci Simonich

Measurement of Henrys Law Constant

- ↪ K_{aw} is difficult to measure!
- ↪ Often estimated from measured vapor pressure and water solubility
- ↪ OK to do this if measured values were from the same state (liquid or solid) and at the appropriate temperature
- ↪ It is erroneous to use one liquid-state and one solid-state property

Staci Simonich

Rozpustnost ve vodě (WS, S)

Rozpustnost ve vodě je definována jako výskyt látky v jednotce objemu vodné fáze, když je roztok v rovnováze s čistou látkou v jejím aktuálním stavu (plyn, kapalina, tuhá látka) za specifických podmínek (25 °C, 1 atm).

Teplotní závislost rozpustnosti ve vodě:

$$\log C_{\text{W}}^{\text{sat}} = (- \Delta H_{\text{S}}^{\text{e}} / 2,303 * R * T) + \text{konstanta}$$

Rozpustnost ve vodě (WS, S)

Schéma procesů ovlivňujících rozpustnost neutrální organické molekuly ve vodě.

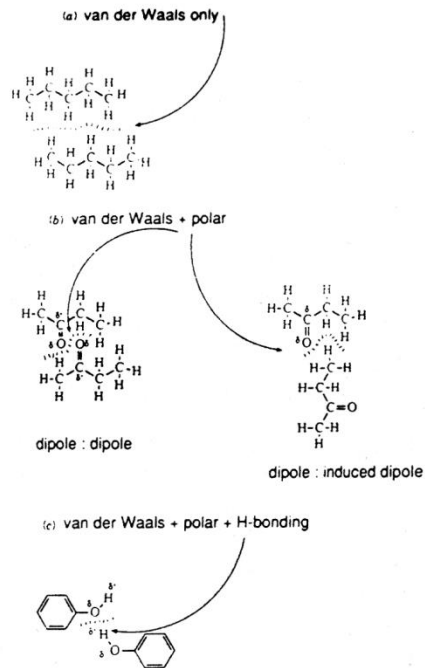


Figure 4.4 Conceptualization of molecular forces and interactions. (a) Nonspecific or van der Waals attractions occur between all forms of matter even nonpolar materials like pentane. (b) The presence of unevenly distributed electron densities gives rise to bond-size dipoles which are attractive to other dipoles or which induce electron redistribution in neighboring molecules and thereby establish dipole-induced dipole attractions. (c) Hydrogen atoms bonded to oxygen or nitrogen are available to be attracted to the nonbonded electrons of other oxygen or nitrogen atoms, establishing hydrogen bonds.

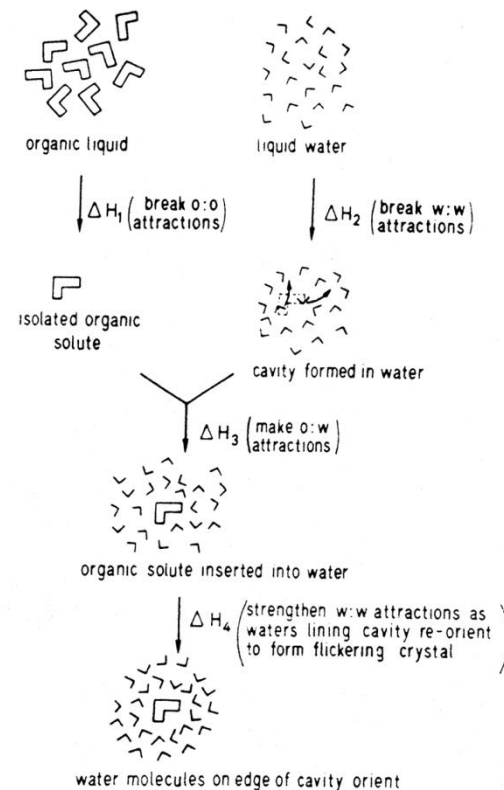


Figure 5.2 Schematic representation of the various enthalpies involved when a neutral organic molecule is dissolved in water.

Water Solubility

↪ The maximum amount of a chemical that will dissolve in water at equilibrium, and at a specified temperature and pressure

$$C_{iw}^{\text{sat}} \text{ or } S$$

↪ mg/L or g/m³

↪ Often difficult to measure below 1 mg/L

↪ **Inversely proportional to K_{ow}**

↪ For liquids, the increase in solubility with increasing temperature is rather small in the range of 0 – 80 °C (less than a factor of 2 between 0 – 30 °C for most compounds)

↪ For solids and gases, temperature effect is greater. C_{iw}^{sat} increases with temperature for solids and decreases with temperature for gases

Staci Simonich

Rozpustnost ve vodě (WS, S)

Environmentálně významné polutanty mají rozsah hodnot rozpustnosti ve vodě několik řádů.

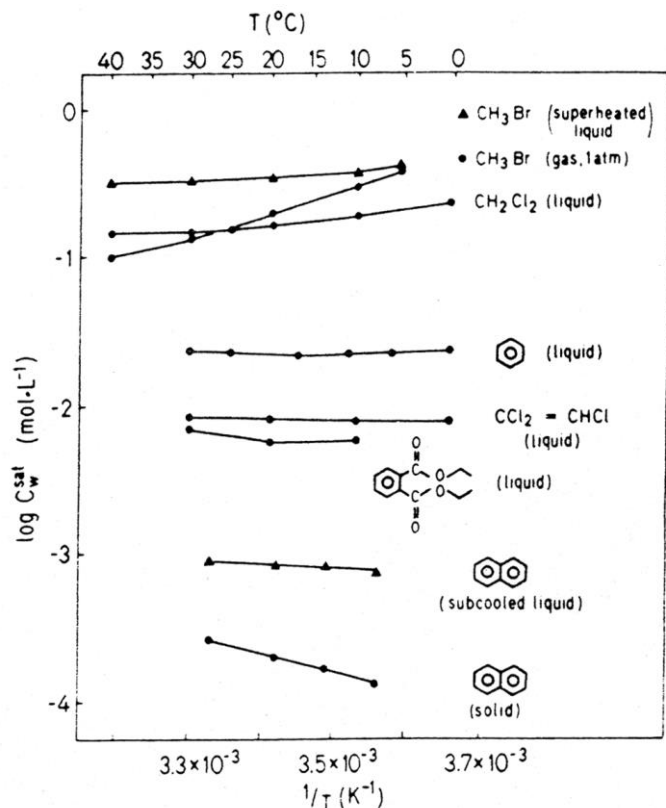


Figure 5.6 Solubility in water as a function of temperature for various compounds.

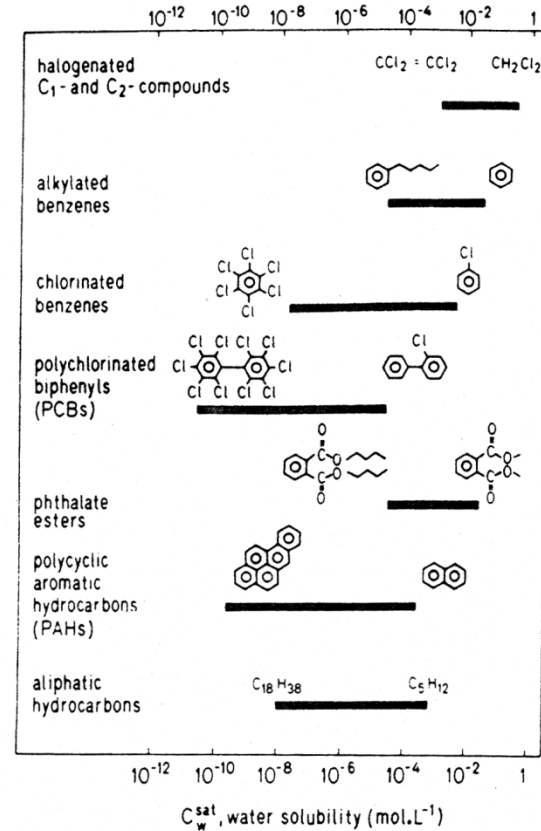


Figure 5.1 Ranges in water solubilities (C_{sat}) of some important classes of organic compounds.

Effect of Functional Groups

Groups that increase solubility

NH_2 OH COOH CONH_2
 SO_3^- CN OCH_3 NO_2 SH N^+
ionic H - bonding

unsaturation rings branching

Groups that decrease solubility

$-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_3$ $-\text{Cl}$ $-\text{Br}$ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
saturation larger size

Measurement of Water Solubility

- ↪ Historically, many organic compounds have been classified at “insoluble in water” when they are actually soluble at environmentally relevant concentrations
- ↪ Improved detection limits result in more accurate solubility measurements
- ↪ Important to separate dissolved from insoluble phase using filtration, centrifugation, dialysis, etc.

Staci Simonich

Flask Method

- ↪ **Chemical is dissolved in water at a temperature somewhat above the test temperature**
- ↪ **Solution is shaken or stirred at constant temperature**
- ↪ **When saturation is achieved, solution is cooled and maintained at test temperature**
- ↪ **Centrifuge at test temperature to separate dissolved and insoluble fractions**
- ↪ **Concentration in dissolved phase is determined**

Staci Simonich

Estimation of Water Solubility – EPI Suite

WSKOWWIN - LFER

Estimation from K_{ow}

When measured melting point (T_m) is available:

$$\log S \text{ (mol/L)} = 0.693 - 0.96 \log K_{ow} - 0.0092(T_m - 25) - 0.00314 MW + C$$

When measured melting point is not available:

$$\log S \text{ (mol/L)} = 0.796 - 0.854 \log K_{ow} - 0.00728 MW + C$$

C is a correction factor for: aliphatic alcohols, aliphatic acids, aliphatic amines, aromatic acids, phenols, alkyipyridines, azos, nitriles, hydrocarbon, nitro

See: Meylan, Howard, & Boethling, “Improved method for estimating water solubility from octanol/water partition coefficient” Environ. Tox. Chem. 1996, 15, 100-106

Rovnováha organická fáze – voda

Rozdělovací koeficient n-oktanol – voda

Distribuce látky mezi s vodou nemísitelnou organickou fází a vodou určuje environmentální rozdělení mezi vodou a přírodní organické fáze.

Tento rozdělovací proces je určován relativní fugacitou látky v každé fázi a rovnováha může být popsána bezrozměrnou rovnovážnou konstantou:

$$K_{OPW} = C_{OP} / C_W$$

Rozdělovací konstanta látky mezi organickou fází a vodou

Koncentrace látky v organické fázi

Koncentrace látky ve vodě

Octanol-Water Partition Coefficient

$$\log K_{ow} = \log P = \log [C_{octanol} / C_{water}]$$

- ↪ Octanol is used as a surrogate for the organic phases in the environment (biota, sediment, soil, aerosols)
- ↪ Only weakly temperature dependent ($\log K_{ow}$ changes less than 0.01 units per °C)
- ↪ Inversely proportional to water solubility

Staci Simonich

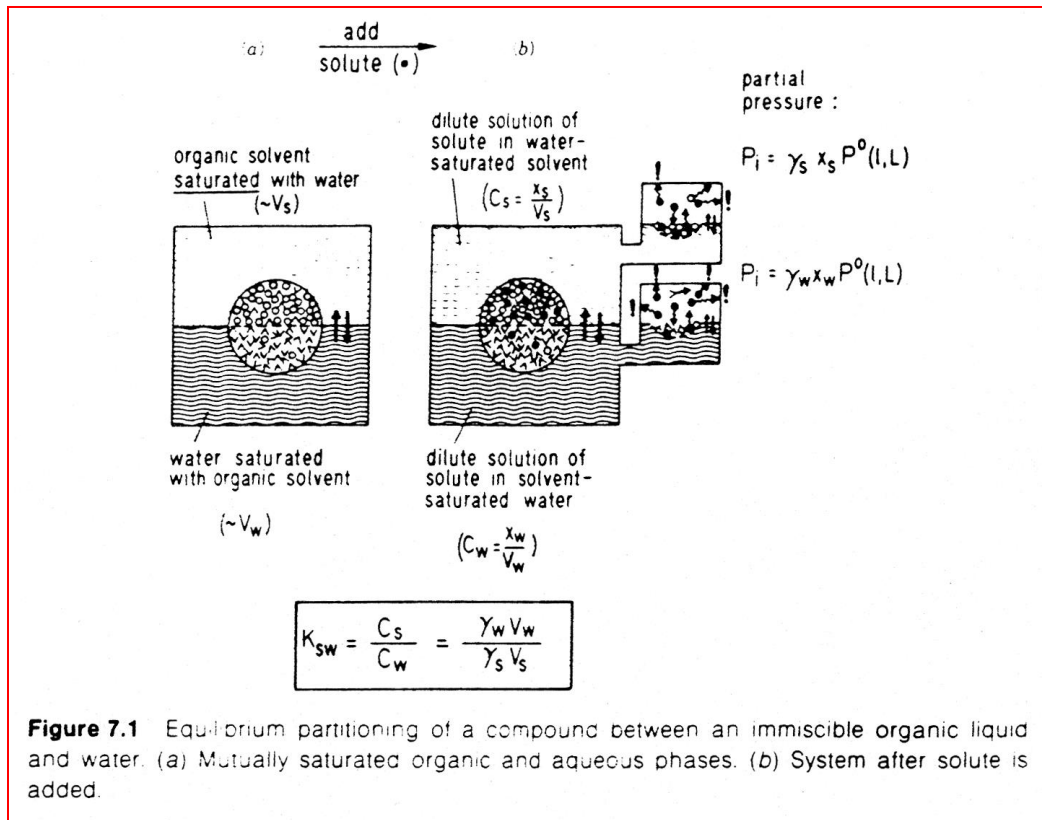
Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})

Jeden z klíčových parametrů pro modely toxicity, bioakumulace a sorpce na částice půdy či sedimentů.

Oktanol byl vybrán jako modelové rozpouštědlo reprezentující lipidy v organismech nebo organický uhlík v půdách.

K_{OW} je definován:

$$K_{OW} = C_O / C_W$$



Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})

Rozsah hodnot rozdělovacího koeficientu K_{OW} pro nejdůležitější třídy organických polutantů

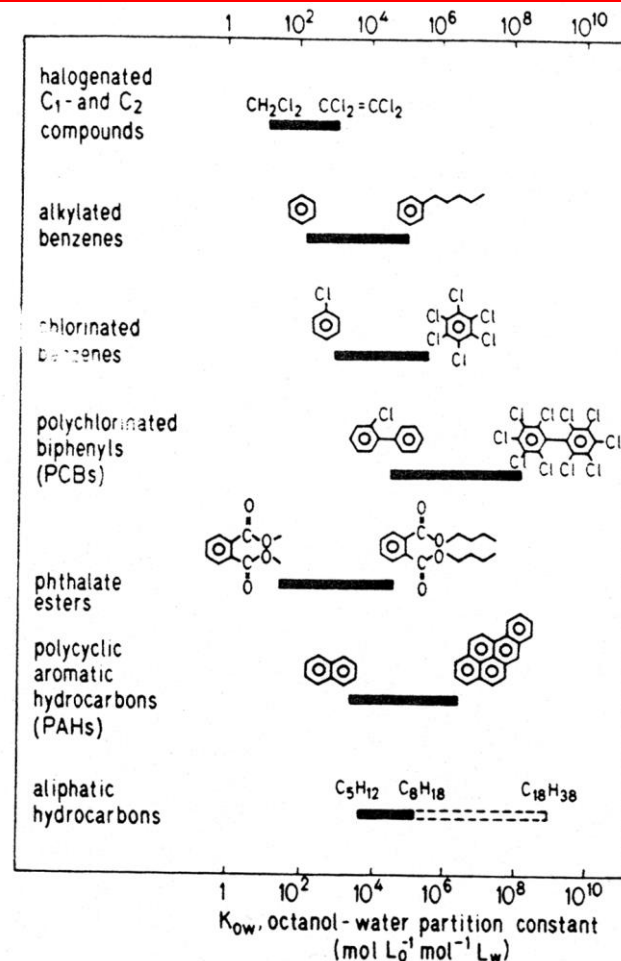


Figure 7.3 Ranges in octanol-water partition constants (K_{ow}) for some important classes of organic compounds

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})

K_{OW} – míra hydrofóbnosti, hydrofóbní sloučeniny mají tendenci přecházet z vodní fáze a koncentrovat se v lipofilnější fázi jako je biota, suspendované částice nebo sedimenty.

Oktanol nemá přesně stejné vlastnosti jako lipidy v organismech nebo organický uhlík v sedimentech, hodnoty K_{OW} jsou však použitelné v řadě korelací.

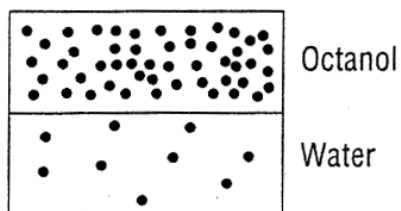
Stanovení K_{OW} :

- ↪ protřepání látky mezi n-oktanol a vodu (třepací lahve, kolonová metoda, metoda pomalého míchání..), stanovení HPLC, TLC
- ↪ predikční metody (měřením kapacitních faktorů na RP-HPLC na koloně C-18, odhadem z plochy povrchu, výpočtem za použití fragmentačních konstant..).

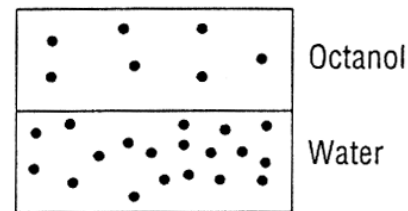
Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{ow})

$$K_{ow} = (X)_{\text{octanol}} / (X)_{\text{water}}$$

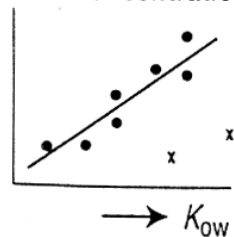
Hexachlorobenzene
 $\text{Log } K_{ow} = 5.73$



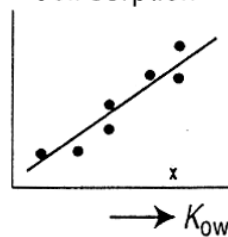
Acetone
 $\text{Log } K_{ow} = -0.24$



Bioconcentration factor



Soil sorption



LC50

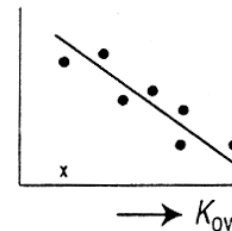
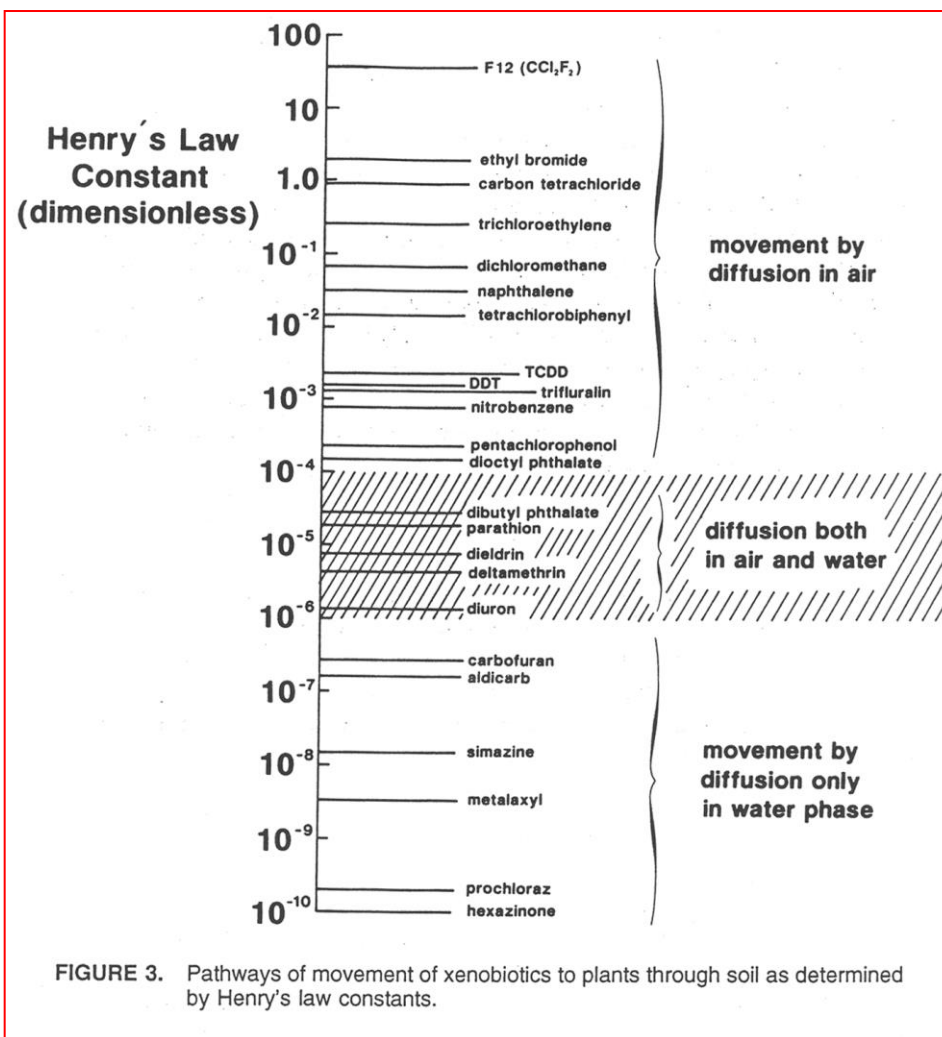
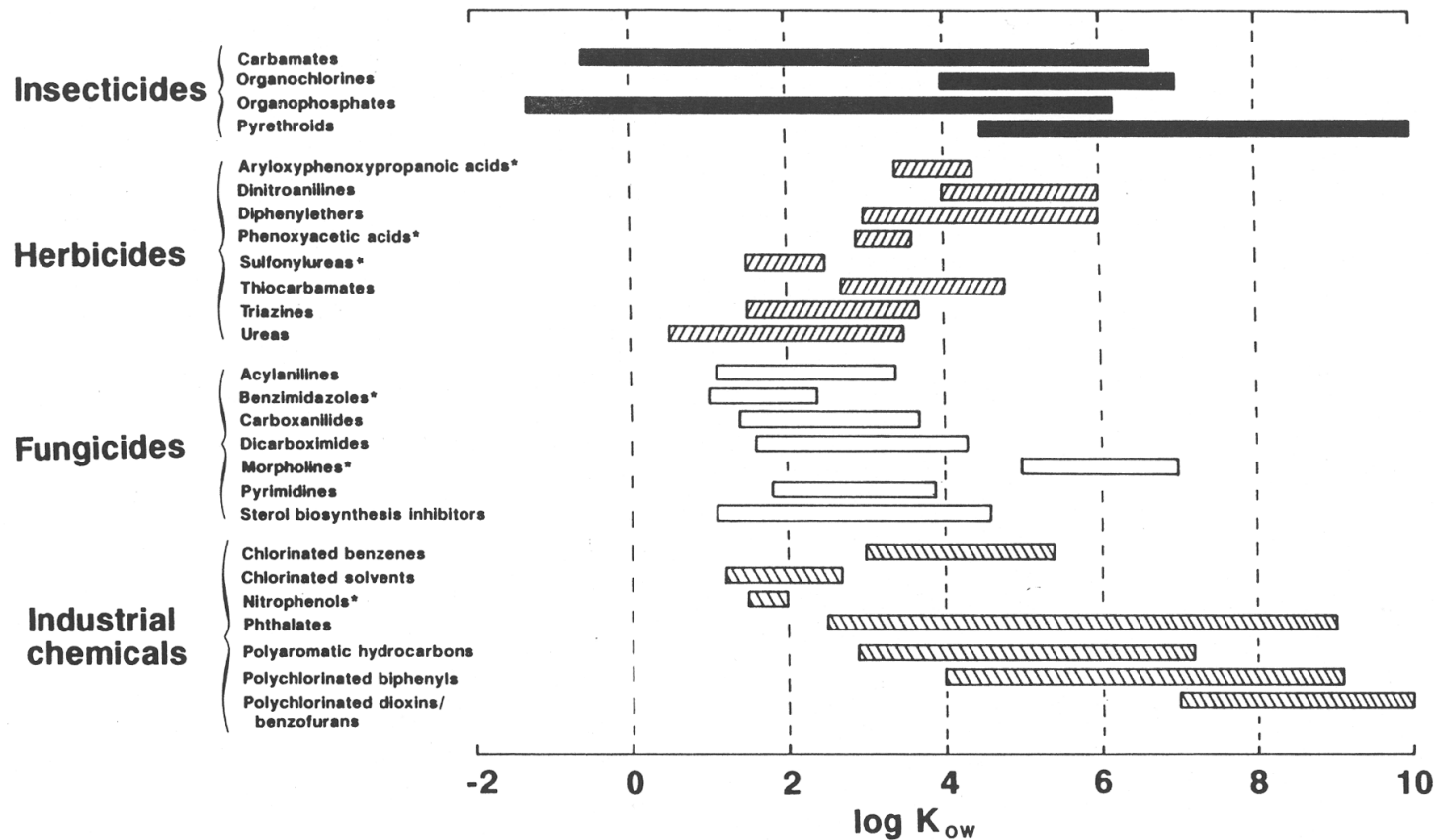


Figure 7.6. The octanol-water partition coefficient (K_{ow}) is defined as the ratio of the concentrations of a chemical in octanol and in the aqueous phase at steady-state. It can be measured, for example, by the shake-flask procedure. K_{ow} is often used for the estimation of bioconcentration, sorption and toxicity.

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{OW})



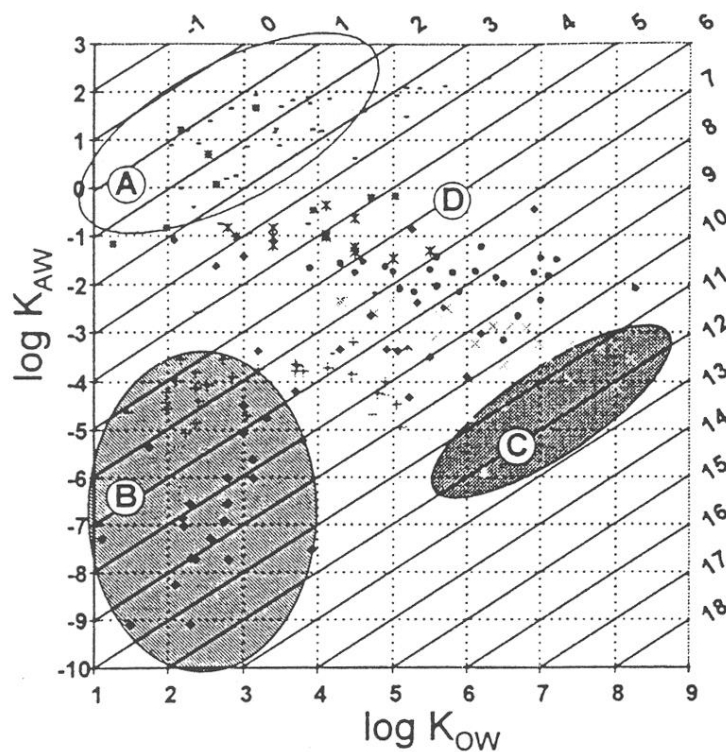
Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{ow})



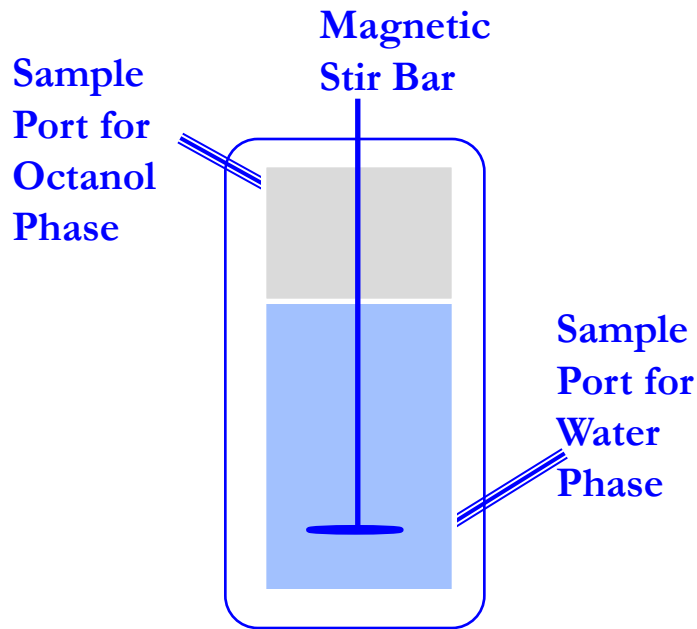
1. Ranges of 1-octanol/water partition coefficients (as $\log K_{ow}$) for commonly occurring compounds in various classes of pesticides and industrial pollutants. Asterisks indicate ionizable compounds, whose $\log K_{ow}$ values are plotted for the undissociated molecule.

Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda (K_{ow})

Plot showing the environmental distribution of chemicals. Those in group A exist predominately in air, group B in water and group C in soil. Others are considered multiple media chemicals.



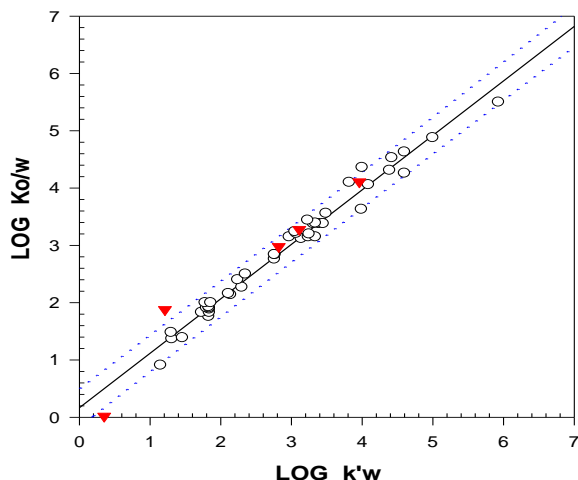
Measurement of K_{ow} – Slow Stir Method



- ↪ **Shake-flask** – artifacts due to octanol droplets in water phase, $\log K_{ow}'s < 4$
- ↪ **Slow stir** - $\log K_{ow}'s < 8.2$
accurate
- ↪ **Test compound equilibrated with water and octanol** – measured in both phases
- ↪ **High purity standard needed**
- ↪ **Stir until equilibrium is reached (2 – 6 days)**
- ↪ **Avoid turbulent mixing of two phases!**

Staci Simonich

Experimental Estimation of K_{ow} – HPLC Method



- ↪ Good correlation between K_{ow} and stationary phase (C_8 or C_{18})/mobile phase partition constant
- ↪ $\log K_{ow}$ s = 0 – 6
- ↪ 6 structurally related reference compounds with known K_{ow} s

Capacity Factor $\rightarrow k_i' = \left[\frac{(t_i - t_{i0})}{t_{i0}} \right]$

Retention time Of test chemical $\rightarrow t_i$

Retention Time of nonretained species $\rightarrow t_{i0}$

$$\log K_{iow} = a \cdot \log k_i' + b'$$

Staci Simonich

Estimation of K_{ow} – EPI Suite KOWWIN

Based on atom/fragment contribution method – the chemical structure is divided into fragments (atoms or larger functional groups) and coefficient values of each fragment or group are summed together to give K_{ow} estimate

$$\log K_{iow} = \sum_k n_k \cdot f_k + \sum_j n_j \cdot c_j + 0.23$$

Diagram illustrating the equation with labels:

- Fragment Constant (points to f_k)
- Frequency (points to n_k)
- Correction Factor (points to c_j)

- ↪ Aliphatic, olefinic, and aromatic carbons increase log K_{ow}
- ↪ Halogens increase log K_{ow} : I > Br > Cl > F
- ↪ O, N, S, and P decrease log K_{ow}

Staci Simonich

EPI Suite KOWWIN – f and c values

Table 7.4 Selected Atom/Fragment Coefficients, f_k for log K_{ow} Estimation at 25°C (Eqs. 7-15 and 7-16)^a

Atom/Fragment	f_k	Atom/Fragment	f_k
<i>Carbon</i>			
-CH ₃	0.55	<i>Carbonyls</i>	
-CH ₂ -	0.49	al-CHO	-0.94
-CH<	0.36	ar-CHO	-0.28
>C<	0.27	al-CO-al	-1.56
=CH ₂	0.52	ol-CO-al	-1.27
=CH- or =C<	0.38	ar-CO-al	-0.87
C _{ar}	0.29	ar-CO-ar	-0.20
		al-COO- (ester)	-0.95
		ar-COO- (ester)	-0.71
		al-CON< (amide)	-0.52
		ar-CON< (amide)	0.16
		>N-COO- (carbamate)	0.13
		>N-CO-N< (urea)	1.05
		al-COOH	-0.69
		ar-COOH	-0.12
		<i>Nitrogen-Containing Groups</i>	
<i>Halogens</i>		al-NH ₂	-1.41
al-F	0.00	al-NH-	-1.50
ar-F	0.20	al-N<	-1.83
al-Cl	0.31	ar-NH ₂ , ar-NH-, ar-N<	-0.92
ol-Cl	0.49	al-NO ₂	-0.81
ar-Cl	0.64	ar-NO ₂	-0.18
al-Br	0.40	ar-N=N-ar	0.35
ar-Br	0.89	al-C≡N	-0.92
al-I	0.81	ar-C≡N	-0.45
ar-I	1.17	<i>Sulfur-Containing Groups</i>	
		al-SH	
		ar-SH	
		al-S-al	-0.40
		ar-S-al	0.05
		al-SO-al	-2.55
		ar-SO-al	-2.11
		al-SO ₂ -al	-2.43
		ar-SO ₂ -al	-1.98
		al-SO ₂ N<	-0.44
		ar-SO ₂ N<	-0.21
		ar-SO ₂ H	-3.16
		<i>Heteroatoms in Aromatic Systems</i>	
		Oxygen	
		Nitrogen in five-member ring	
		Nitrogen in six-member ring	
		Nitrogen at fused ring location	
		Sulfur	
		<i>Phosphorus</i>	
		≧P=O	-2.42
		≧P=S	-0.66

^a Data from Meylan and Howard (1995); total number of fragment constants derived: 130; al = aliphatic attachment, ol = olefinic attachment; ar = aromatic attachment.

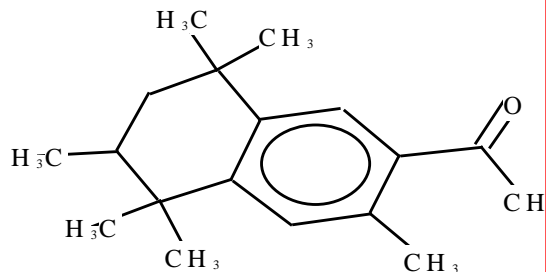
Table 7.5 Examples of Correction Factors, c_j , for log K_{ow} Estimation at 25°C (Eqs. 7-15 and 7-16)^a

Description	c_j	Description	c_j
<i>Factors Involving Aromatic Ring Substituent Positions^b</i>			
<i>o</i> -OH/-COOH	1.19	<i>o</i> -N< /two arom. N	1.28
<i>o</i> -OH/-COO-(ester)	1.26	<i>o</i> -CH ₃ /-CON< (amide)	-0.74
<i>o</i> -N /-CON< (amide)	0.62	2 × <i>o</i> -CH ₃ /-CON< (amide)	-1.13
<i>o</i> -OR/arom. N	0.45	<i>p</i> -N /-OH	-0.35
<i>o</i> -OR/two arom. N	0.90	<i>o,m,p</i> -NO ₂ /-OH or -N<	0.58
<i>o</i> -N< /arom. N	0.64	<i>p</i> -OH/COO-(ester)	0.65
<i>Miscellaneous Factors</i>			
More than one aliph. -COOH	-0.59	Symmetric triazine ring	0.89
More than one aliph. -OH	0.41	Fused aliphatic ring connection ^c	-0.34
α-Amino acid	-2.02		

See also: “Atom/Fragment Contribution Method for Estimating Octanol-Water Partition Coefficients”
Meylan and Howard, J. Pharm. Sci. 1995, 84, 83-92

Staci Simonich

EPI Suite – KOWWIN Output



Log Kow (estimated): 6.35
 Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphtha

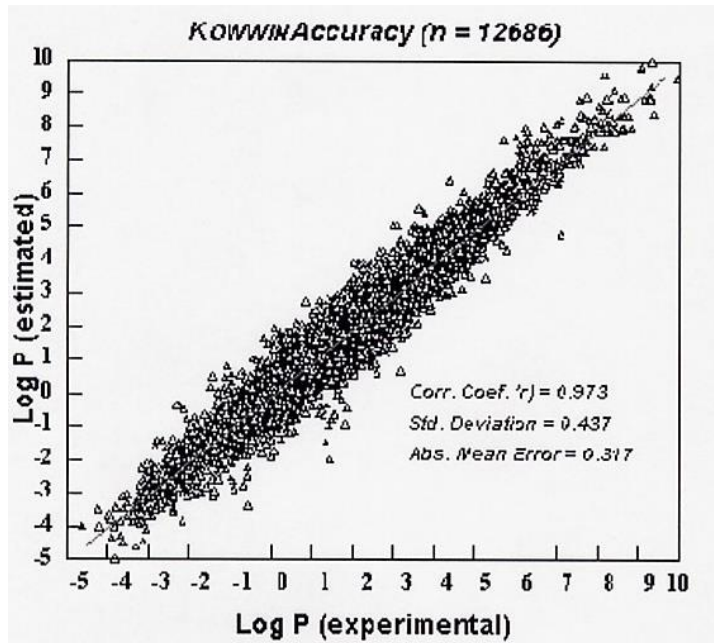
Log Kow(version 1.66 estimate): 6.35

ILES : O=C(c(c(cc(c1C(CC2C) (C)C)C2 (C)C)C)c1)C
 EM : Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl)-
)-
 L FOR: C18 H26 O1
 L WT : 258.41

TYPE	NUM	LOGKOW FRAGMENT DESCRIPTION	COEFF	VALUE
frag	7	-CH3 [aliphatic carbon]	0.5473	3.8311
frag	1	-CH2- [aliphatic carbon]	0.4911	0.4911
frag	1	-CH [aliphatic carbon]	0.3614	0.3614
frag	6	Aromatic Carbon	0.2940	1.7640
frag	1	-C(=O)- [carbonyl, one aromatic attach]	-0.8667	-0.8667
frag	2	-tert Carbon [3 or more carbon attach]	0.2676	0.5352
const		Equation Constant		0.2290

Log Kow = 6.3451

EPI Suite KOWWIN - Accuracy



- ↪ 2 464 compound training set
- ↪ 10 222 compound validation set

For more accurate predictions, input measured $\log K_{ow}$ of structurally related compound (“ExpValAdj” button – Experimental Value Adjusted method):

$$\log K_{iow} = \log K_{iow}(\text{rel.comp}) - \sum_k n_k \cdot f_k + \sum_k n_k \cdot f_k - \sum_j n_j \cdot c_j + \sum_j n_j \cdot c_j$$

fragments
corrections

removed added
removed added

Staci Simonich

EPI Suite KOWWIN – Ionization

- ↪ The ionized form of a chemical has a much lower K_{ow} than the unionized form
- ↪ In order to compare relative K_{ow} 's, the K_{ow} of the unionized form is measured or calculated (“corrected for ionization”):

$$\text{Log Kow (corrected)} = \log \text{Kow (at pH 7.4)} + \log (1 + 10^{(\text{pKa} - 7.4)})$$

- ↪ KOWWIN estimates log Kows for the unionized form
- ↪ KOWWIN will generate the zwitterionic log Kow from non-zwitterionic SMILES if the structure contains an amino group and a carboxylic acid with connections to aliphatic C's – see “Zwitterions” menu bar

Staci Simonich

Rozdělovací koeficient n-oktanol – vzduch, K_{OA}

Pro popis distribuce mezi vzduchem a vegetací a vzduchem a půdou.

Je definován jako poměr koncentrací látky v n-oktanolu (C_O) a ovzduší (C_A):

$$K_{OA} = C_O / C_A$$

Pro výpočet K_{OA} můžeme použít i hodnoty rozdělovacího koeficientu K_{OW} rozdělovacího koeficientu vzduch-voda K_{AW} :

$$K_{OW} / K_{AW} = (C_O / C_W) / (C_A / C_W) = C_O / C_A = K_{OA}$$

Rozdělovací koeficient n-oktanol – vzduch, K_{OA}

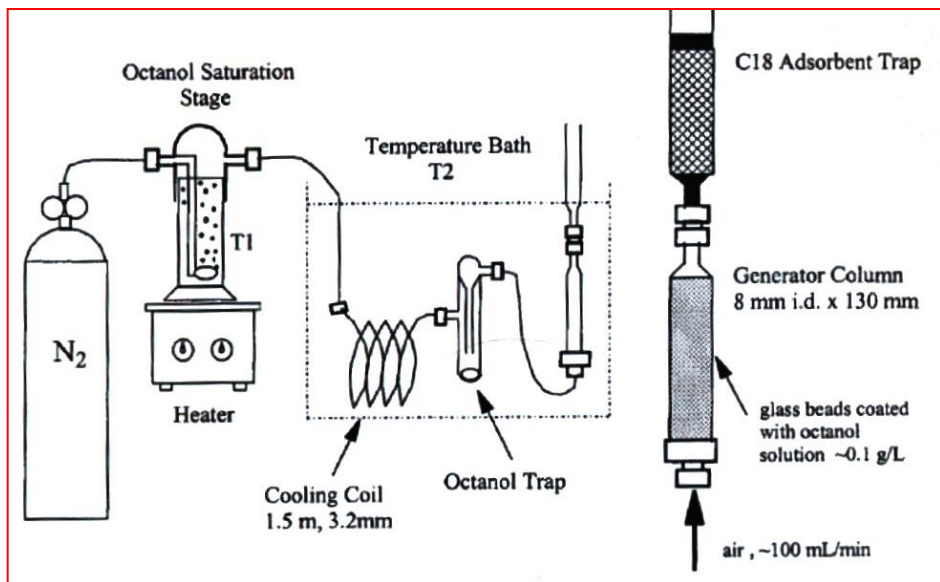
Přenos látky přes rozhraní oktanol – vzduch může být popsán Whitmanovým dvou-odporovým koeficientem přenosu hmoty (MTC), který využívá koncepce dvou odporů – v hraničních vrstvách oktanolu a vzduchu.

Přenos hmoty v této oblasti je pravděpodobně řízen molekulární difuzí a výsledkem je pomalejší difuze.

Celkový koeficient přenosu hmoty k může být odvozen z dílčích MTC:

$$1 / k = 1 / k_A + 1 / (k_O * K_{OA})$$

Rozdělovací koeficient n-oktanol – vzduch, K_{OA}



Kömp and McLachlan (1997) investigated the partitioning of 16 PCBs between the air and octanol using a “*fugacity meter*”.

Air was passed through a column packed with a glass wool coated with an octanol solution of PCBs of known concentration. The PCBs in the air were allowed to come into equilibrium with the PCBs in the octanol. Upon leaving the column the PCBs in the air were trapped on a Florisil cartridge.

Apparatus used to measure the temperature dependence of K_{OA} for PCDD/Fs (Harner, Green et al. 2000).

↙ Octanol saturated N_2 passed through generator column packed with coated glass beads

↙ Good temperature control

↙ Strong temperature dependence!

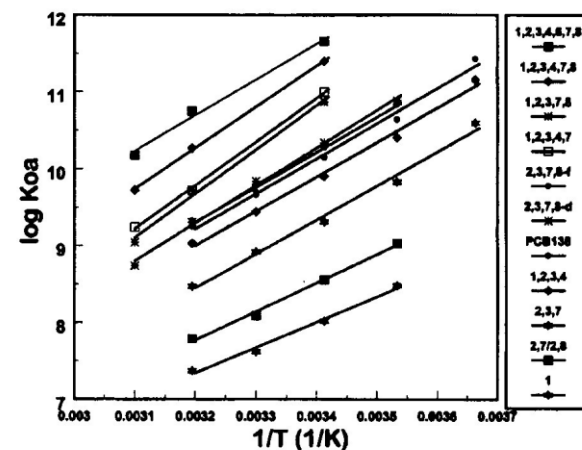


FIGURE 2. Measurements of K_{OA} for PCDD/Fs and PCB-138 over the temperature range of 0–50 °C.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Část chemických látek (přírodních i syntetických) vstupujících do prostředí obsahuje **kyselé a/nebo bazické funkční skupiny** a ty ovlivňují řadu jejich chemických, fyzikálních a biologických vlastností.

Vztah mezi speciací látky (neutrální, aniontová, kationtová) závisí na hodnotě pH okolní fáze.

Chemická disociace ovlivňuje další vlastnosti látek jako jsou rozdělovací a distribuční koeficienty, rozpustnost v různých mediích, adsorpce/desorpce, akumulace a degradabilita.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Deprotonovaná (aniontová) forma kyselin má jinou polaritu než nedisociovaná forma, což vede ke snížení lipofility a zvýšení rozpustnosti ve vodě (obr.).

Sorpce na půdu nebo sedimenty stejně jako bioakumulace těchto látek mohou být sníženy ve srovnání s neutrální formou.

Typické rozsahy konstant kyselosti ve vodném prostředí (pK_a).

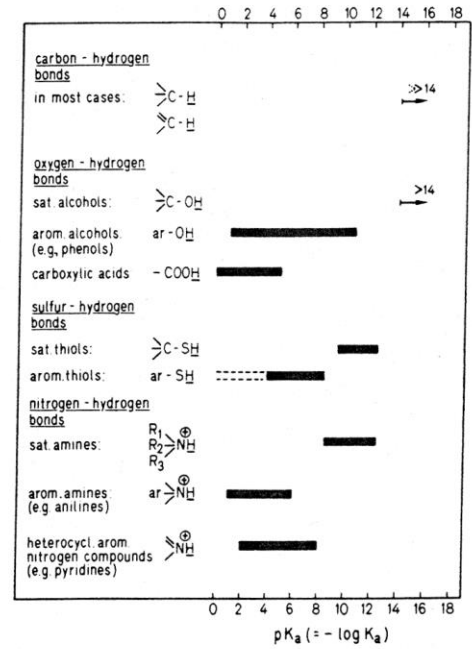
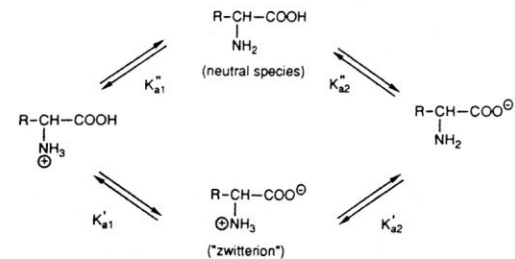
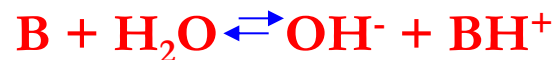
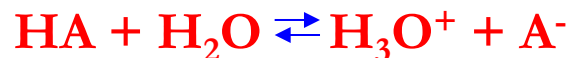


Figure 8.1 Typical ranges of aqueous acidity constants (expressed as pK_a) for hydrogen bound to various positions in organic molecules.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Organické kyseliny (HA) a báze (B) disociují ve vodě podle následujících rovnovážných reakcí:



Reakce s vodou vede ke vzniku konjugovaných párů (HA/A⁻ nebo BH⁺/B).

Vztah párů kyseliny (HA, BH⁺) a jejich konjugovaných bází (A⁻, B) závisí na síle kyselin.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Čím je kyselina silnější, tím má větší tendenci ke ztrátě protonu, tím je konjugovaná báze slabší, tj. má menší tendenci přijmout proton.

Rovnovážné konstanty (**K**) jsou určeny poměrem aktivit reaktantů:

$$K = \{(a \text{ H}_3\text{O}^+) * (a \text{ A}^- \text{ nebo B})\} / \{(a \text{ H}_3\text{O}^+) * (a \text{ HA nebo BH}^+)\}$$

$$K = \{(a \text{ H}_3\text{O}^+) * (a \text{ bazické formy (B)})\} / \{(a \text{ H}_3\text{O}^+) * (a \text{ kyselé formy (A)})\}$$

Definice pK:

$$\text{pK} = - \log K$$

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Ve zředěných roztocích můžeme považovat koncentraci vody za konstantní a její aktivity je brána jako jednotková.

Na základě toho můžeme jednoduše vyjádřit konstantu kyselé disociace:

$$K_a = (a \text{ H}^+) * (a \text{ B}) / (a \text{ A})$$

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log (A / B)$$

Záporně vzatý dekadický logaritmus konstanty kyselé disociace, který je roven pH při kterém jsou aktivity kyselé formy (A) a bazické formy (B) v rovnováze.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Koncentrace organických kyselin
v disociované a v neutrální formě
jsou si rovny pokud $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Za environmentálních podmínek, kdy
se hodnoty pH normálně
pohybují v rozmezí 5 až 8,
hodnoty pK_a jsou mezi 3 – 10.

Pokud má organická forma pK_a mimo
tento rozsah je buďto kompletně
disociována ($> 99\%$) při $\text{pK}_a < 3$
nebo kompletně nedisociována
($\text{pK}_a > 10$) při pH vodného
prostředí.

$$C_{w, \text{tot}}^{\text{sat}} = \frac{C_w^{\text{sat}}(\text{HA})}{\alpha_a} \quad (8-24)$$

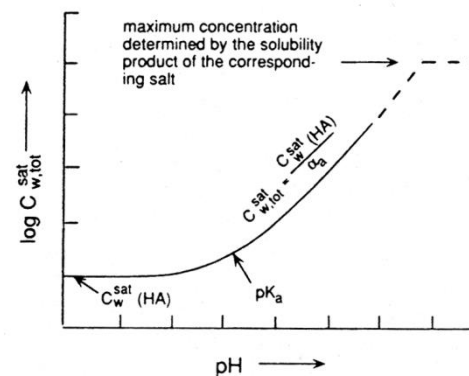


Figure 8.9 Schematic representation of the solubility of an organic acid (HA) as a function of pH.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Polohové a sterické faktory ovlivňující hodnoty pKa

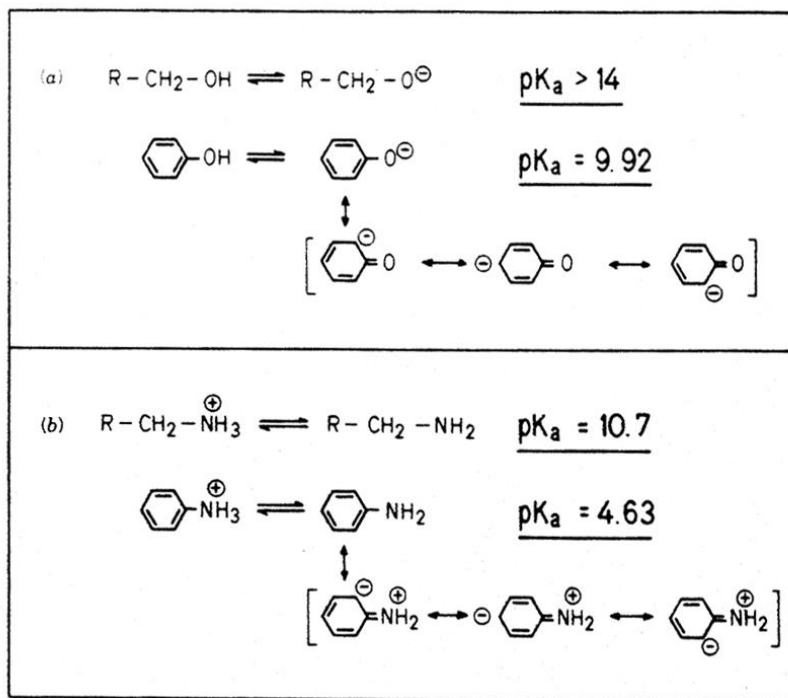


Figure 8.3 Effect of delocalization on the pKa of -OH and -NH₃⁺.

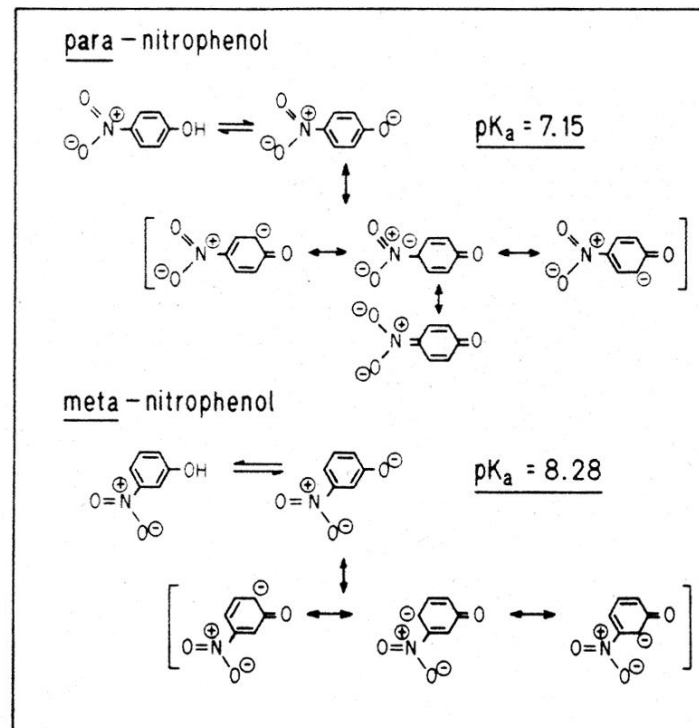


Figure 8.4 Influence of the position of a nitro substituent on the pKa of a phenolic hydrogen.

Organické kyseliny a báze

Konstanty acidity a rozdělovací chování

Polohové a sterické faktory ovlivňující hodnoty pKa

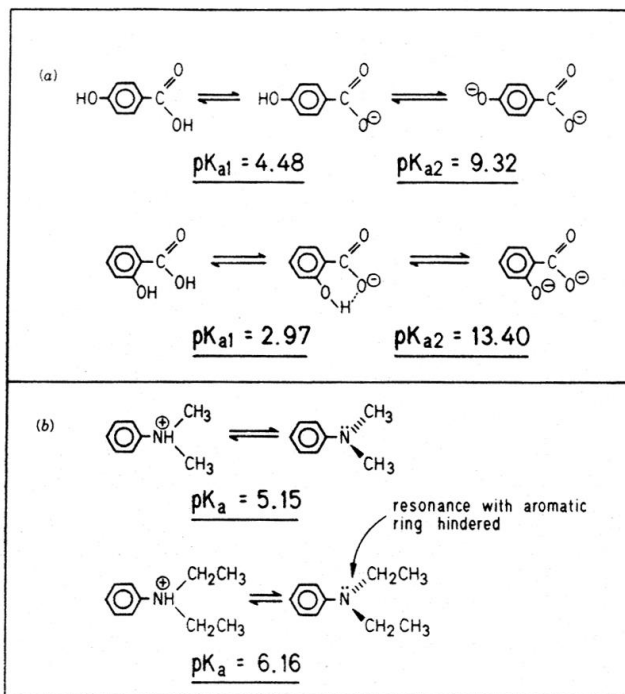


Figure 8.5 Examples of proximity effects on acidity constants: (a) hydrogen bonding and (b) steric interactions.

substituted benzoic acids

COOH	COOH CH ₃	COOH Cl	COOH Cl	COOH NO ₂
$\text{pK}_a: 4.19$	4.36	3.98	3.82	3.41
$\Delta\text{pK}_a: 0$	$+0.17$	-0.21	-0.37	-0.78

substituted phenyl acetic acids

CH ₂ COOH	CH ₂ COOH CH ₃	CH ₂ COOH Cl	CH ₂ COOH Cl	CH ₂ COOH NO ₂
$\text{pK}_a: 4.28$	4.36	4.19	4.11	3.85
$\Delta\text{pK}_a: 0$	$+0.07$	-0.09	-0.17	-0.43

Figure 8.6 Effect of ring substituents on the pKa of benzoic acid and phenyl acetic acid.

Persistence v prostředí

Persistence – schopnost látky zůstat v prostředí nezměněna po dlouhou dobu.

Persistentní – organické látky, odolné vůči různým formám rozkladu po dlouhou dobu;

Nedegradabilní – kovy, nerozložitelné, změna oxidačního stavu, podstata se nemění.

Poločas života – doba, za kterou je poloviční množství látky odstraněno z prostředí.

Persistence v prostředí

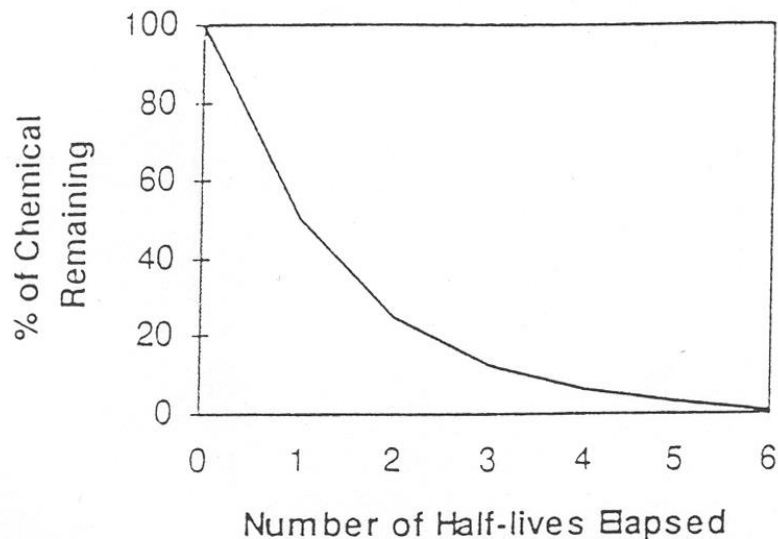
Závisí na:

- ↪ emise nebo výtoky látky do prostředí jsou odstraňovány jen pomalu, takže množství látky v prostředí narůstá na hladinu, jež může způsobovat problémy;
- ↪ látka může zůstat v prostředí dlouhou dobu a může být během této doby transportována na značné vzdálenosti od místa původního vstupu – často do zranitelnějších regionů;
- ↪ pomalé odstraňování z prostředí znamená, že pokud jsou emise nebo výtok redukovány nebo zastaveny koncentrace v prostředí zůstává po dlouhou dobu na vyšší hladině než je pozad'ová hodnota nebo hladina bez efektu.

Persistence a doba života

↪ Persistence látky v jednotlivých složkách prostředí je obvykle vyjadřována pomocí „**poločasu života**“ – doba, za kterou je z prostředí odstraněna polovina látky – po pěti cyklech je množství velmi nízké – kolem 3 %.

Disappearance of Chemical from the Environment



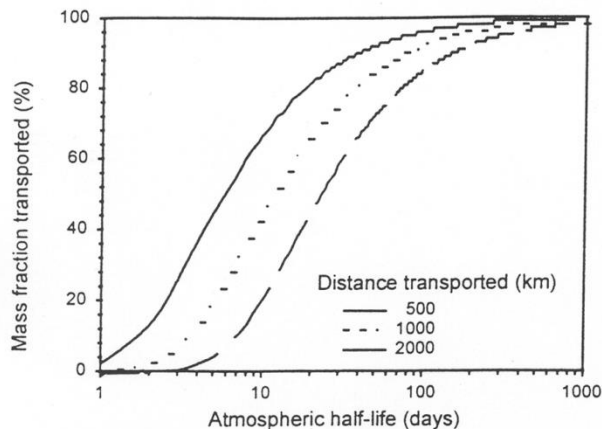
Například pokud má látka poločas života ve vodách **6 dnů** – za **1 měsíc** je zhruba z vody odstraněna; má-li poločas **70 dnů**, trvá tento proces ca **1 rok**.

Poločas slouží pro srovnání látek mezi sebou nebo srovnání s určitým, zvoleným standardem, například s určitou přírodní látkou.

Persistence a doba života

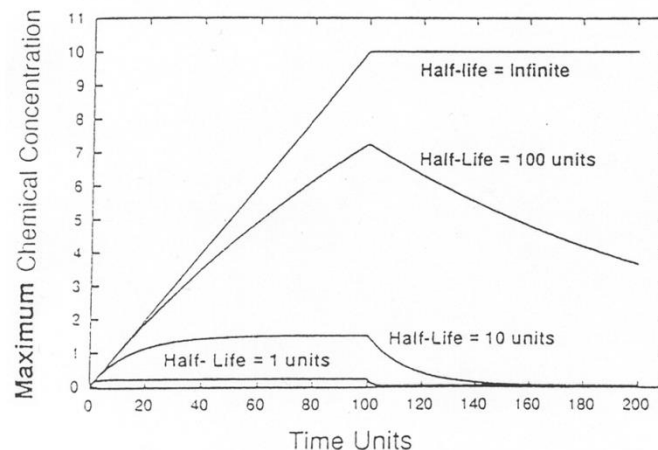
- ↪ Skutečná rychlost odstraňování látky z prostředí závisí na dostupných odstraňovacích procesech.
- ↪ Tyto procesy, jež mají různou důležitost pro různé složky prostředí v různých částech planety, určují účinný poločas života a persistenci látky.

Amount of chemical transported to remote regions in relation to atmospheric half-life and distance traveled.



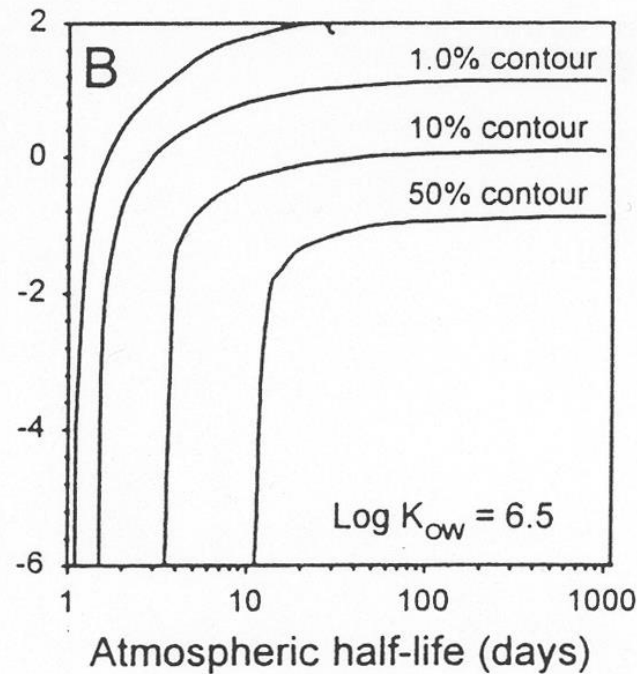
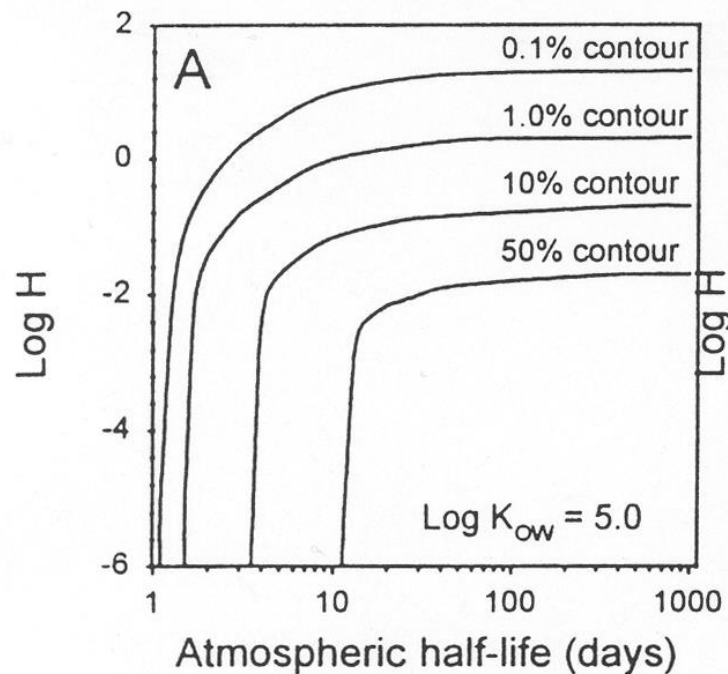
Maximum Environmental Concentrations of Substances with Various Half-lives

(Release of 1 unit of chemical in each time unit; releases stopped after 100 time units)



Persistence a doba života

Amount of chemical transported and deposited to a remote region 1000 km from the point of discharge, based upon atmospheric half-life and Henry's Law constant. Contours shown in each figure represent the amount of material deposited, expressed on the basis of % (identified above each contour line). Figures were generated using $\text{Log } K_{ow}$ equal to 5.0 (A) and 6.5 (B).



Typické odstraňovací procesy

- ↪ **biologický rozklad** - bakteriální degradace v půdách nebo sedimentech,
- ↪ **chemický - abiotický rozklad** (hydrolyza v půdách, vodách, sedimentech, fotolýza v ovzduší..,
- ↪ **přenos** do různých složek prostředí - těkání (vypařování) z vody do ovzduší.

Různé procesy mají různý význam a různě přispívají k celkové persistenci látky v prostředí.

Typické odstraňovací procesy

Tyto procesy a jejich rychlosti závisí na povaze prostředí a na vlastnostech látky:

- ↪ rychlost biologického a chemického rozkladu závisí na T, vlhkosti, pH prostředí,
- ↪ biologický rozklad závisí také na počtu a typech bakterií a dalších přítomných mikroorganismech.

Poločasy života pro různé složky prostředí

Emise, výtoky, úniky látek jsou různé pro každou složku prostředí – některé látky jsou přednostně emitovány do ovzduší, jiné do vody.

V každé složce prostředí mají odstraňovací procesy různé rychlosti v závislosti na vlastnostech látky.

Vlastnosti látek (rozpustnost, těkání, polarita..) určují tendenci k pohybu z jedné složky do druhé a ovlivňují citlivost k biologickému a chemickému rozkladu.

Poločasy života pro různé složky prostředí

Hodnocení persistence látky vyžaduje znalosti o:

- ↪ fyzikálně-chemických vlastnostech látky určují chemický a biologický rozklad, např. hydrolytickou stabilitu
- ↪ vlastnostech látek, které ovlivňují transfer a distribuci mezi složkami – těkavost, rozpustnost, síla vazby na půdní částice
- ↪ vlastnostech složek prostředí (pH, salinita vody..)
- ↪ intervalech mezi vstupy emisí nebo výtoků.

Poločasy života pro různé složky prostředí

Example 1.1 Calculation of residence time

$$\begin{aligned}\tau = \text{residence time} &= \frac{\text{steady state amount in the atmosphere}}{\text{flux (in or out)}} \\ &= \frac{1.3 \times 10^{16} \text{ kg}}{4.96 \times 10^{17} \text{ kg y}^{-1}} = 0.0262 \text{ y} = 9.6 \text{ days.}\end{aligned}$$

This is the average time that a molecule of water spends in the atmosphere.

Mendělejevova soustava

Skupina #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Perioda																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	** Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
* Lanthanoidy			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
** Aktinoidy			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

Kovy – prvky, jež mají tendenci předávat elektrony z vnějších orbitů jiných prvkům za vzniku stabilních elektronových konfigurací (elektrická vodivost).

Kovy – prvky v periodické soustavě nalevo od linie B – At, jiné vazby než u organických látek.

Vzorce:

Anorganické:

Kov – M

Kovové ionty – Mn^+

Kovové sloučeniny – M_xA_y (A = anion)

Organické:

sloučeniny: $C_xH_yZ_a$
(Z = X, O, A, P..)

Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

Kovy – převážně iontové sloučeniny, vysoce polární vazby, vyšší koordinační číslo a vyšší variabilita oxidačních stavů než u OL.

Rozdíly v chemických vlastnostech AL a OL vedou k rozdílům v jejich chování v prostředí především pokud jde o biodegradaci/persistenci a bioakumulaci/ bioobohacování.

Kovy i řada OL mohou být persistentní.

Ale: kovy – mohou v prostředí měnit oxidační stav, ale ne svou podstatu - jsou nedegradabilní.

Srovnání organických a anorganických chemických látek s pohledu persistence, bioakumulace a toxicity

Některé OL – obtížně rozložitelné (persistentní OL) – rychlost jejich degradace (abiotické nebo biotické) vyjádřená poločasem života může být nízká, ale může po určité době za daných podmínek vést k postupnému odbourávání látky.

Poločas života nejde aplikovat u kovů – jsou persistentní, ale nedegradabilní (výjimka – radionuklidy).

Hlavní druhy radioaktivního rozpadu

Radioaktivita - přirozená / umělá

Pravděpodobnostní charakter – nelze předem rozhodnout, které atomové jádro se rozpadne a kdy

Vzniká vždy **ionizující záření (jaderné)** - nabitě částice ionizují přímo, neutrální nepřímo

Přeměna gama

↪ **vyzáření kvanta** elektromagnetického záření

↪ jádro musí mít **nadbytek energie** (po emisi jiného záření, interakci s jinou částicí, ...)

↪ **vnitřní konverze záření**

- foton záření γ vyrazí elektron a sám zaniká
- elektrony mají velkou energii, ionizují = tzv. Augerovy elektrony
- při deionizaci vzniká charakteristické rentgenové záření

Hlavní druhy radioaktivního rozpadu

Přeměna beta

↪ Vyzáření nebo záchyt elektronu nebo pozitronu jádrem

↪ Izobarická transformace

➤ přeměny neutronů a protonů

- $n \rightarrow p + e^- + \text{elektronové antineutrino} - Z+1, N-1 = \beta^-$ přeměna
- $p \rightarrow n + e^+ + \text{elektronové neutrino} - Z-1, N+1 = \beta^+$ přeměna
- $p + e^- \rightarrow n + \text{elektronové neutrino} - Z-1, N+1 =$ záchyt elektronu

↪ Neutrina

➤ změna hmotnosti jádra je konstantní

➤ energie emitovaných β částic není konstantní (spojité spektrum)

➤ k vyrovnání nepoměru se musí vyzářit i (anti)neutrino

↪ Pozitron obvykle ihned reaguje s elektronem \rightarrow anihilace + vznik γ -záření

Hlavní druhy radioaktivního rozpadu

Přeměna alfa

- ↪ Spontánní emise alfa částice - ${}^4_2\text{He}^{2+}$ → jádro helia (2p+2n)
- ↪ U jader s $A > 150$
- ↪ Vysoká hmotnost a rychlost → silný zpětný ráz → jádro samo vyvolává ionizaci

Jaderné štěpení → neutronové záření

- ↪ Rozpad těžkých jader ve dvě dceřiné (štěpné produkty) + emise neutronů + E
- ↪ Spontánní / vyvolané interakcí s neutrony
- ↪ Různé produkty s určitou pravděpodobností – často opět radionuklidy → rozpadové řady

Zákon radioaktivní přeměny

Fyzikální, biologický a efektivní poločas, radioaktivní rovnováha

Zákon zachování hmoty

- ↪ zákon zachování hmotnosti a energie (protože $E = m * c^2$)
- ↪ nesouhlasí-li hmotnosti výchozích jader a produktů, muselo dojít k přeměně m a E

Zákon zachování elektrického náboje, počtu nukleonů, hybnosti

Zákon radioaktivní přeměny

Zákon radioaktivní přeměny

- ↪ Popisuje dynamiku přeměny
- ↪ Rychlost radioaktivního rozpadu jednotlivého radionuklidu je úměrná celkovému počtu nepřeměněných jader přítomných v daném okamžiku ve vzorku.

$$- dN/dt = N * \lambda$$

dN = počet rozpadlých jader za dt

dN/dt = rychlost rozpadu

λ = rozpadová konstanta

$N = N_0$ = původní počet jader

$$N_t = N_0 * e^{-\lambda * t}$$

N_t = počet nerozpadlých jader v čase t

Zákon radioaktivní přeměny

- ↪ Platí pro velké soubory jader
- ↪ Nezávislá na druhu rozpadu a rychlosti
- ↪ Aktivita [$\text{Bq} = \text{s}^{-1}$] = celkový počet přeměn za jednu sekundu v jednotkovém objemu

$$1 \text{ Ci} = 3,7 * 10^{10} \text{ Bq}$$

Zákon radioaktivní přeměny

Fyzikální poločas rozpadu T_f = čas potřebný k poklesu aktivity na polovinu = přeměna

$$T_f = \ln 2 / \lambda_f$$

Biologický poločas T_b = doba potřebná k vyloučení poloviny cizorodé látky z organismu = vylučování

$$T_b = \ln 2 / \lambda_b$$

λ_b = poměrná rychlost vylučování

Efektivní poločas T_{ef} = doba potřebná k poklesu celkové aktivity v organismu na polovinu - přeměna i vylučování

$$T_{ef} = 1/T_f + 1/T_b$$

λ_{ef} = efektivní rozpadová konstanta

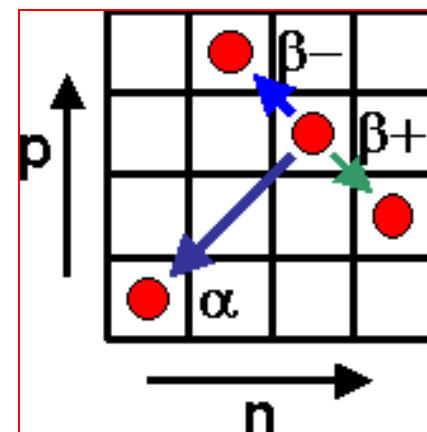
Zákon radioaktivní přeměny

Radioaktivní rovnováha

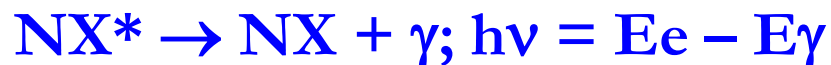
- ↪ U rozpadových řad
- ↪ Za jednotku času se přemění stejný počet jader mateřské látky jako produktu
- ↪ Poločas rozpadu látky je mnohem vyšší
- ↪ Techneciový generátor

Rozpad nestabilního a vybuzeného jádra

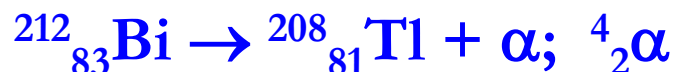
$$dN/dt = -\lambda N$$



γ -záření:



α -rozpad:



β -rozpad:



záchyt elektronu:



spontánní rozpad: ${}^{238}\text{U} \rightarrow 3 \text{ jádra (A 30–64) + x n$

fission track datování

U-238 a Th-232

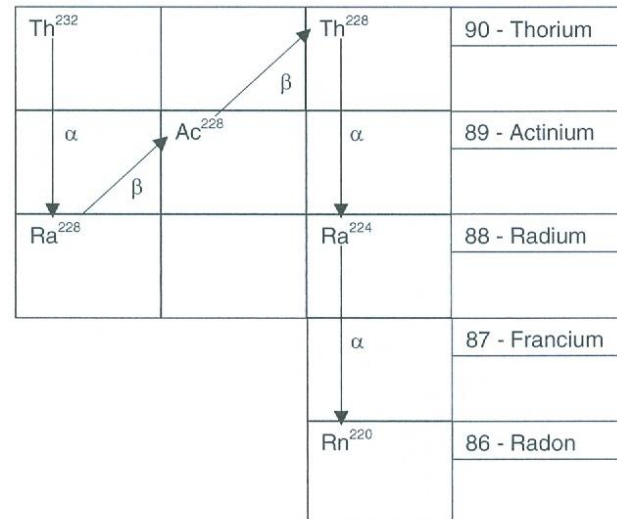
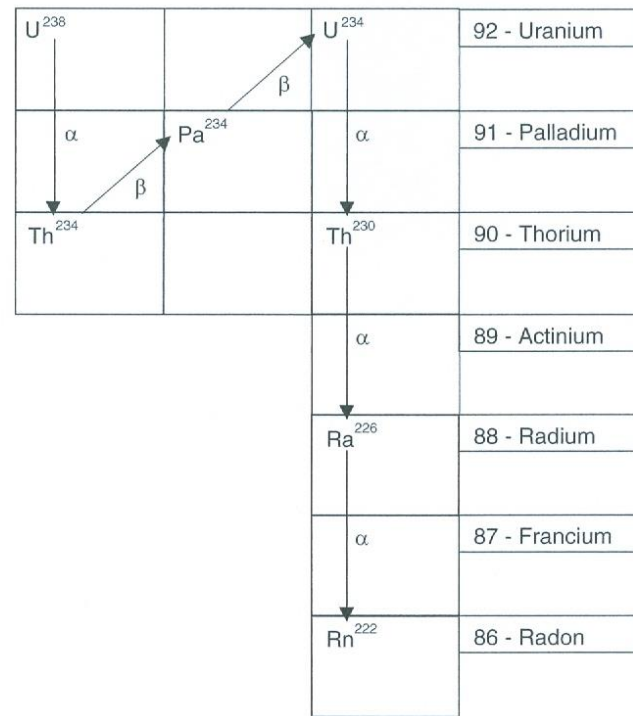


Fig. 7.7 Uranium-238 (above) and thorium-232 (below) radioactive decay schemes to produce radon-222 and radon-220, respectively. The product isotopes are gases and are themselves radioactive, decaying further to stable products.

Vazby a velikosti

Vazby: mezní typy vazeb – kovalentní, iontová, kovová, Van der Waalsova, vodíková – ve strukturách minerálů se většinou setkáváme s jejich kombinacemi

Velikosti stavebních částic minerálů

U **neutrálních atomů** závisí jejich poloměr na atomovém čísle, tedy na počtu elektronů v elektronovém obalu atomu.

U **nabitých částic – iontů** – závisí v hlavní míře na jejich náboji. Obecně platí, že čím vyšší je jejich kladný náboj, tím jsou menší – výrazné přitahování kladným nábojem protonů jádra; čím je vyšší záporný náboj, tím jsou větší – vzájemné odpuzování stejných nábojů elektronů.