

# CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

## Environmentální procesy

(08)

## Parametry charakterizující vlastnosti látek

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

**[holoubek@recetox.muni.cz](mailto: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
Hydrofóbnost, 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
<b>Fyzikální transport</b>	
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
<b>Chemické procesy</b>	
Fotolýza	Intenzita záření Propustnost A, W
Oxidace	Koncentrace oxidantu a retardéru
Redukce	Koncentrace O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup>
Hydrolýza	pH, T
<b>Biologické procesy</b>	

**Biotransformace**

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

<http://recetox.muni.cz>



# 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.

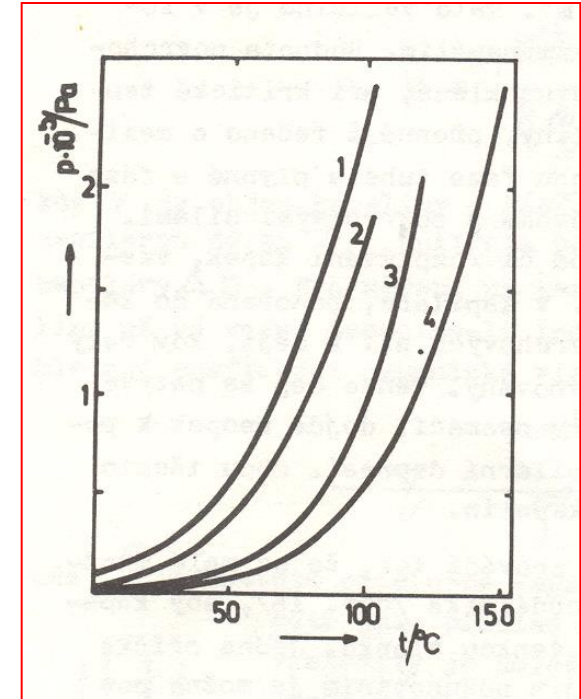
Tato rovnováha je **rovnováhou dynamickou**, při které v daném časovém okamžiku zkondenzuje z páry stejný počet molekul, jako se z kapaliny vypaří.

# 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:

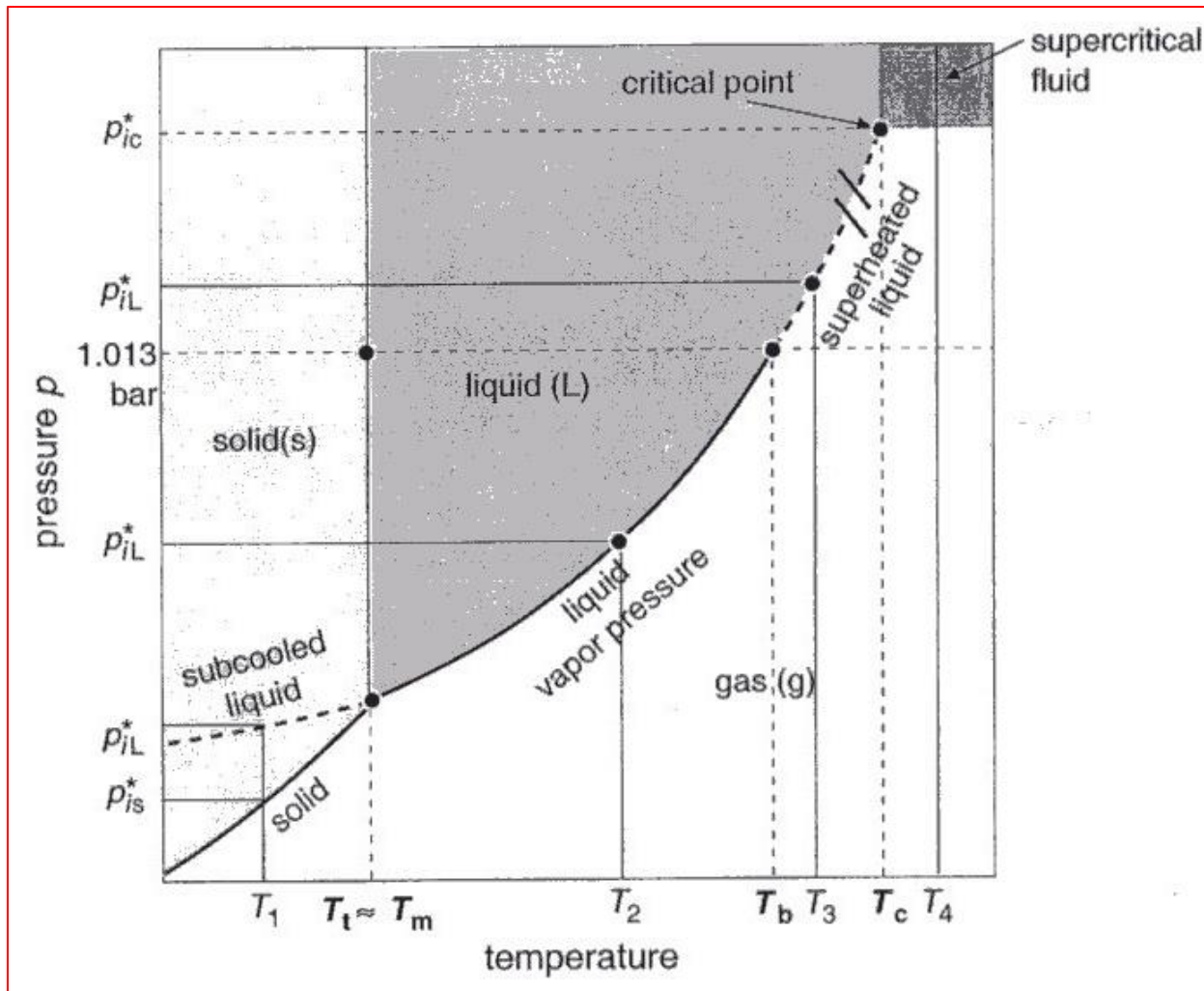
$$\log p = - A / T + B$$



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

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

# Tlak par



# 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.

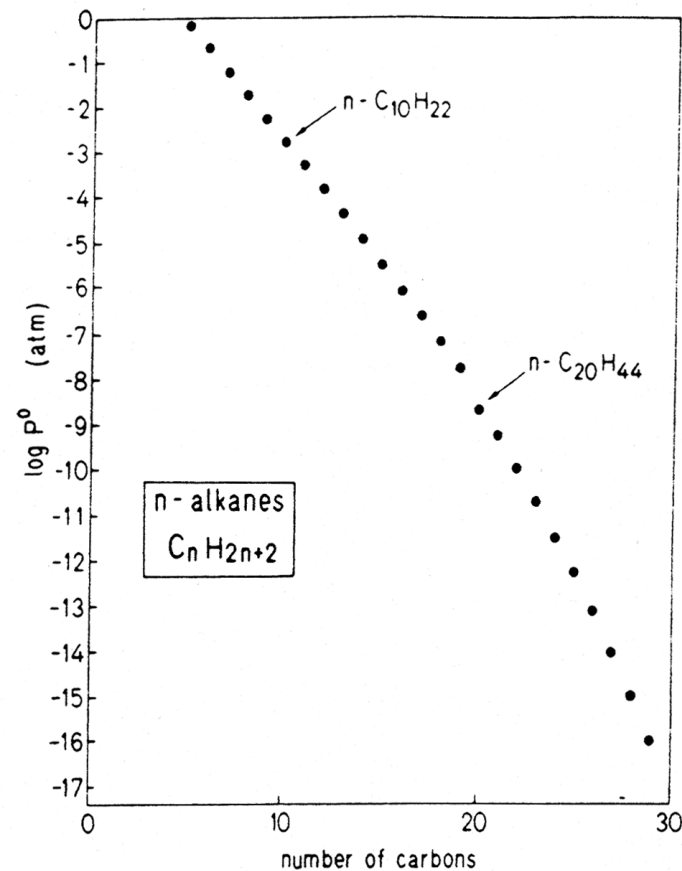
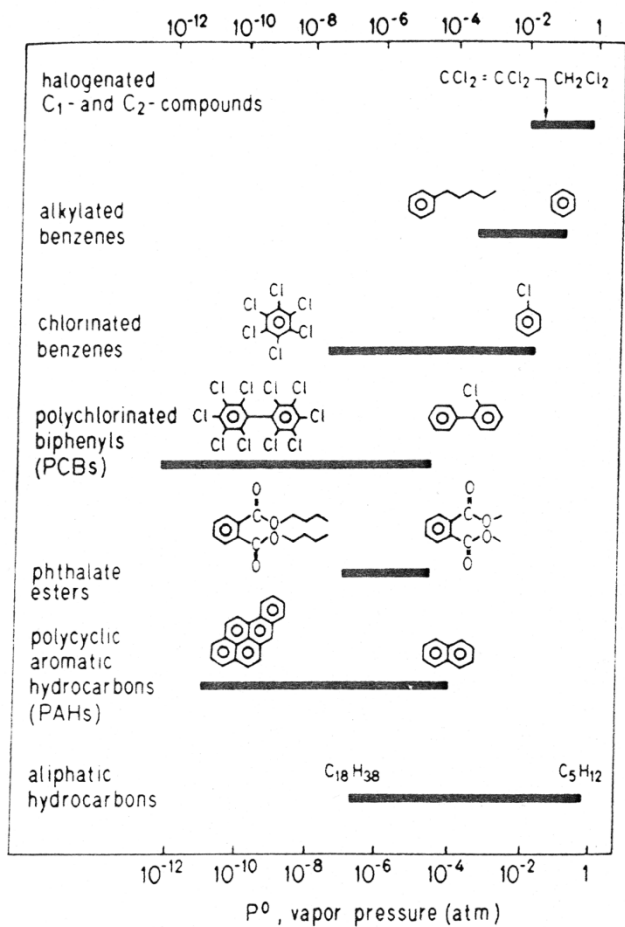


Figure 4.5 Vapor pressure at 25°C of *n*-alkanes as a function of chain length

# Tenze par (VP)



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

# Rozpustnost ve vodě (WS, S)

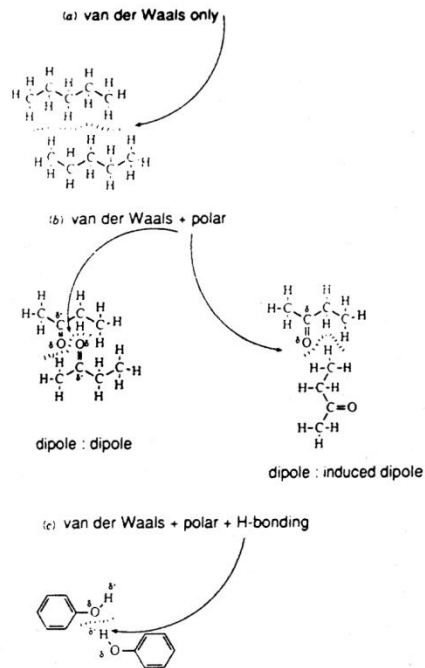
**Rozpustnost ve vodě** je definována jako výskyt látky v jednotce objemu vodné fáze, když je roztok v rovnováze s čistou látkou v jejím aktuálním stavu (plyn, kapalina, tuhá látka) za specifických podmínek (25 °C, 1 atm).

Teplotní závislost rozpustnosti ve vodě:

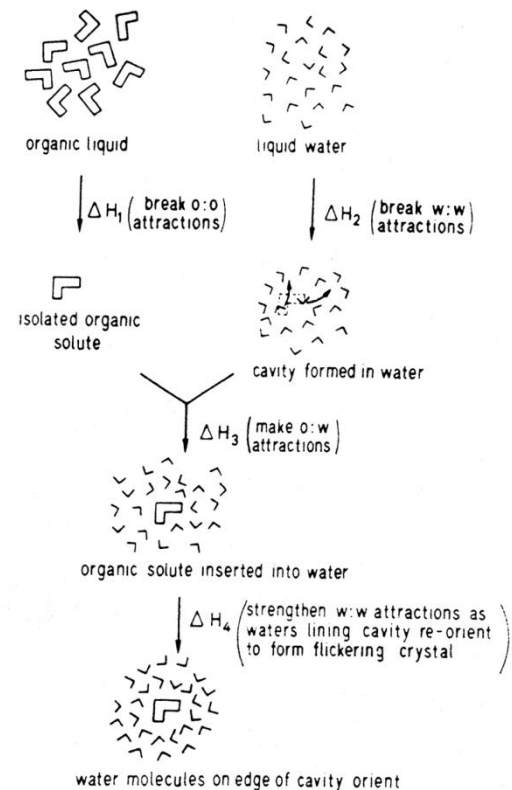
$$\log C_{\text{W}}^{\text{sat}} = (- \Delta H_{\text{S}}^{\text{e}} / 2,303 * R * T) + \text{konstanta}$$

# 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 neighbor 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.

# Rozpustnost ve vodě (WS, S)

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

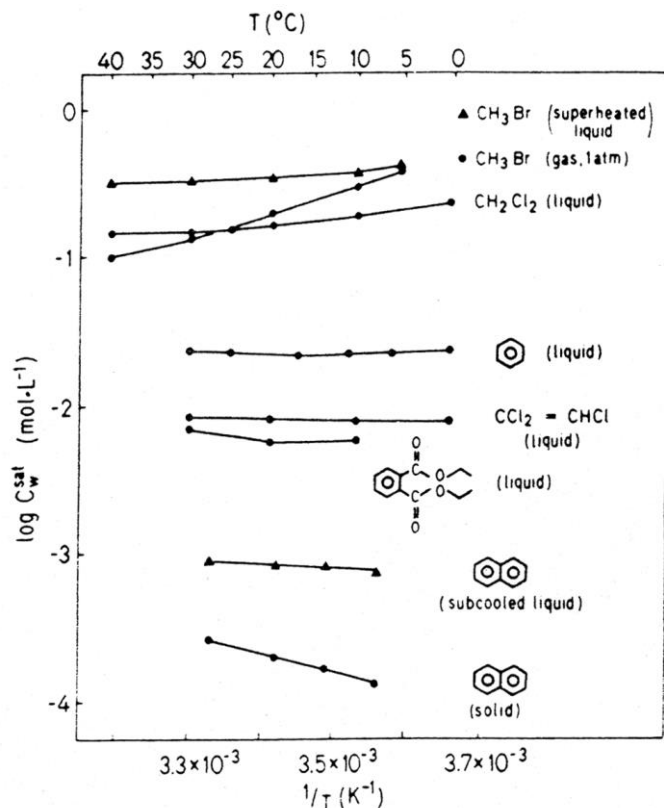


Figure 5.6 Solubility in water as a function of temperature for various compounds.

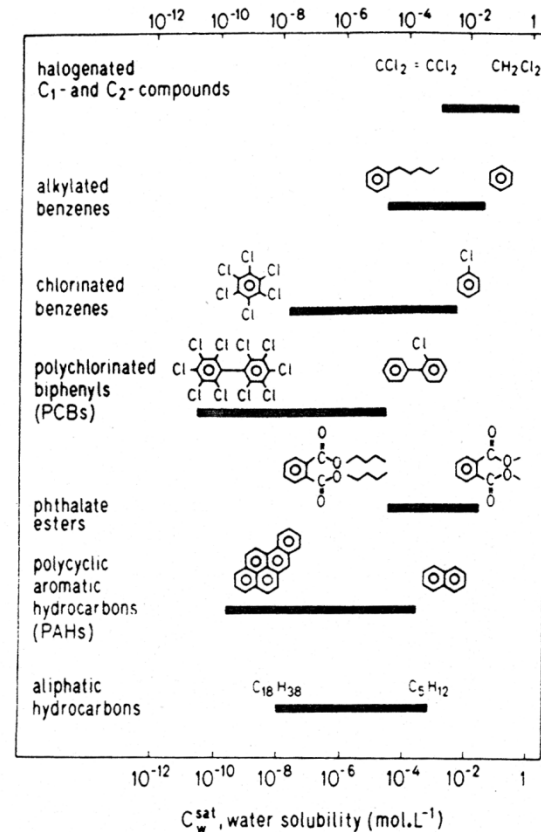


Figure 5.1 Ranges in water solubilities ( $C_w^{sat}$ ) of some important classes of organic compounds.

# Vliv funkčních skupin

## Skupiny ovlivňující nárůst rozpustnosti



iontové   H - vazba

nenasyčené   kruhy   rozvětvení

## Skupiny ovlivňující pokles rozpustnosti



nasyčené   větší velikost

# 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

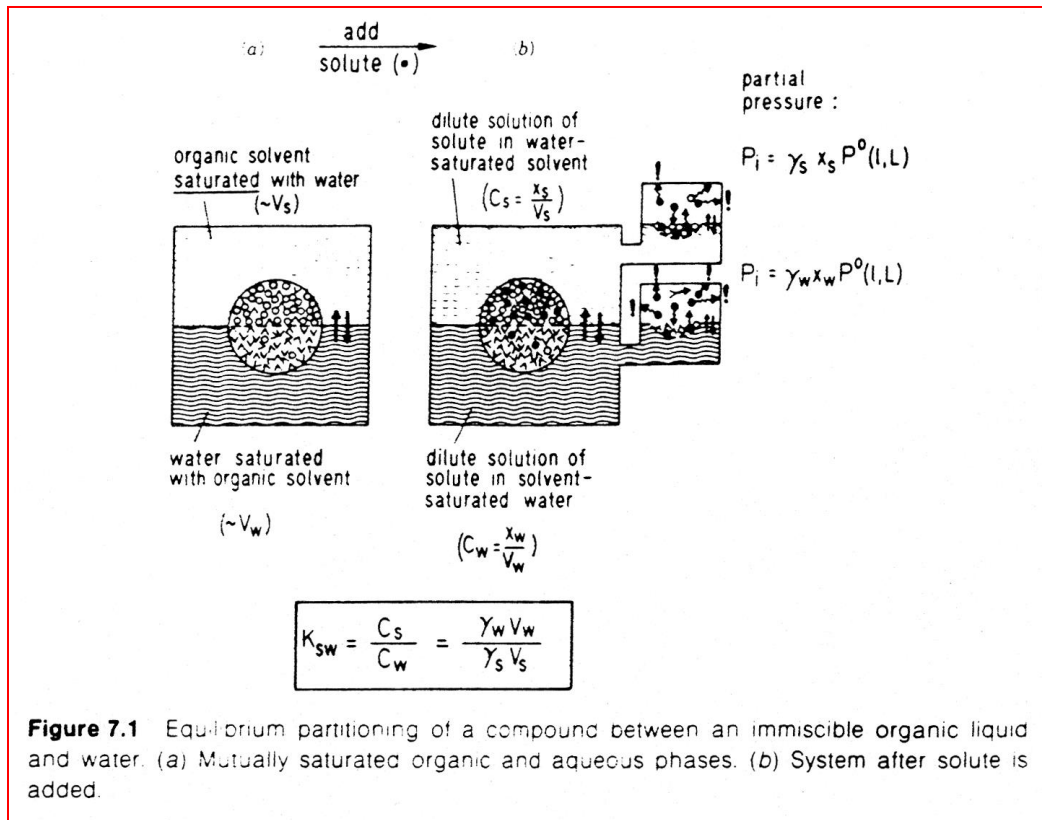
# Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda ( $K_{OW}$ )

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

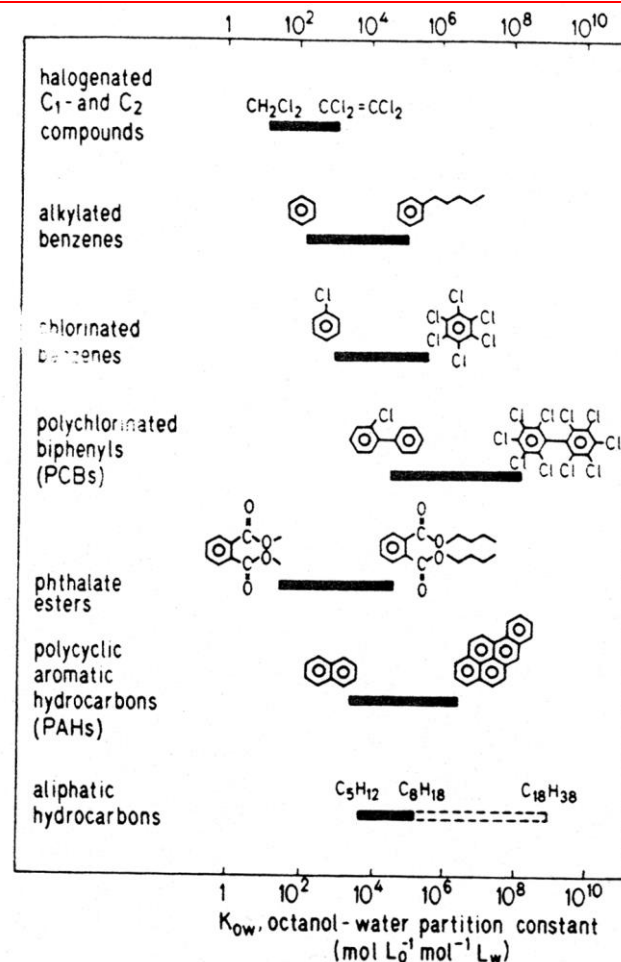


Figure 7.3 Ranges in octanol-water partition constants ( $K_{ow}$ ) for some important classes of organic compounds

# 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.

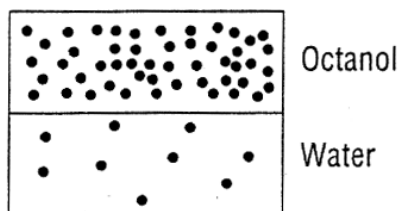
## Stanovení $K_{OW}$ :

- ↪ 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..).

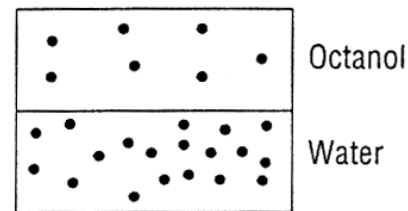
# Rozdělovací koeficient n-oktanol-voda ( $K_{ow}$ )

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

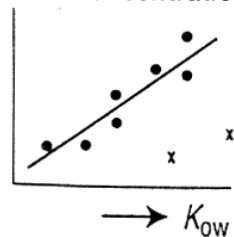
Hexachlorobenzene  
 $\text{Log } K_{ow} = 5.73$



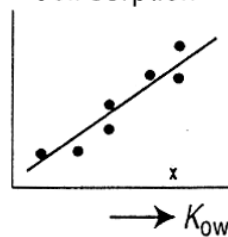
Acetone  
 $\text{Log } K_{ow} = -0.24$



Bioconcentration factor



Soil sorption



LC50

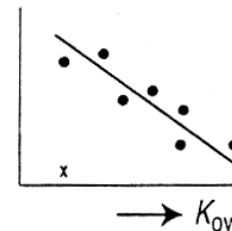
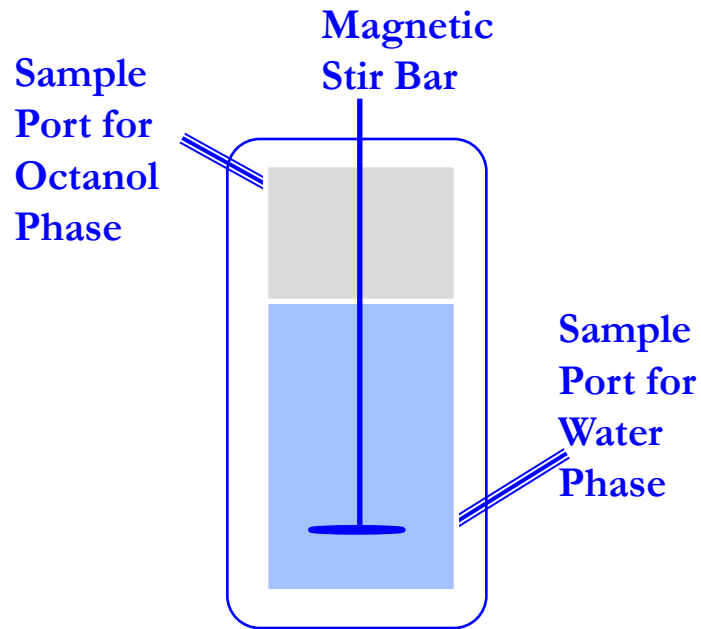


Figure 7.6. The octanol-water partition coefficient ( $K_{ow}$ ) is defined as the ratio of the concentrations of a chemical in octanol and in the aqueous phase at steady-state. It can be measured, for example, by the shake-flask procedure.  $K_{ow}$  is often used for the estimation of bioconcentration,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

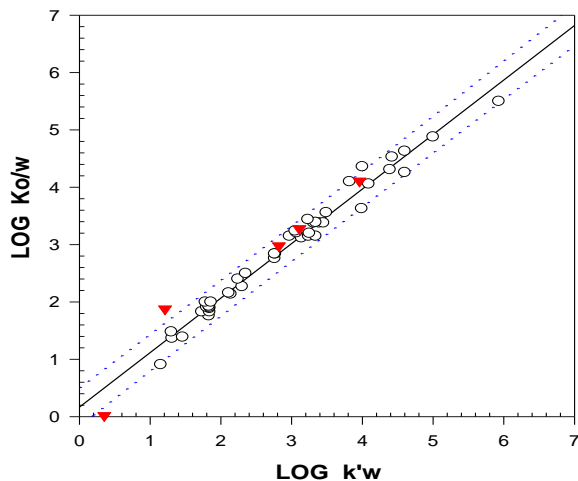
# Measurement of $K_{ow}$ – Slow Stir Method



- ↪ **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

# 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, $K_{OA}$

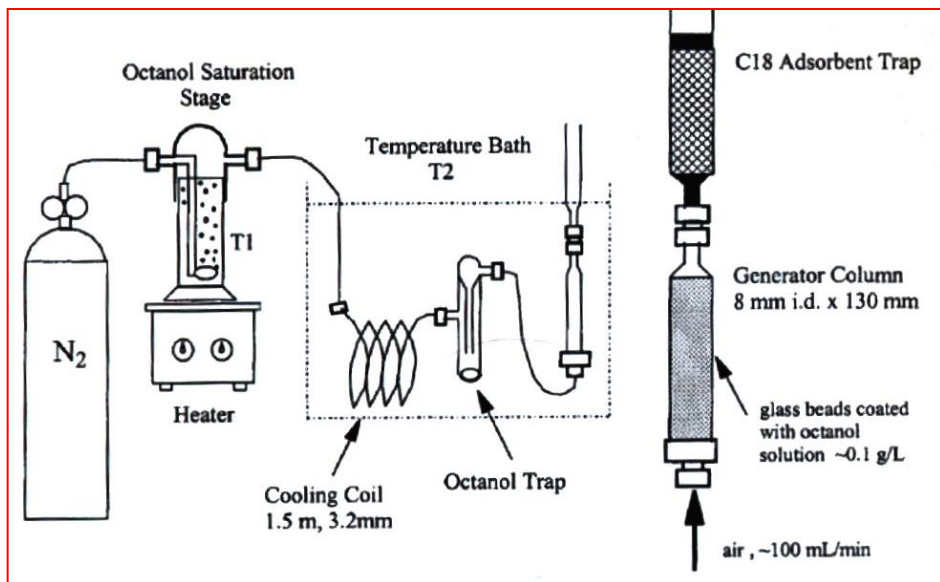
Přenos látky přes rozhraní oktanol – vzduch může být popsán Whitmanovým dvou-odporovým koeficientem přenosu hmoty (MTC), který využívá koncepce dvou odporů – v hraničních vrstvách oktanolu a vzduchu.

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!

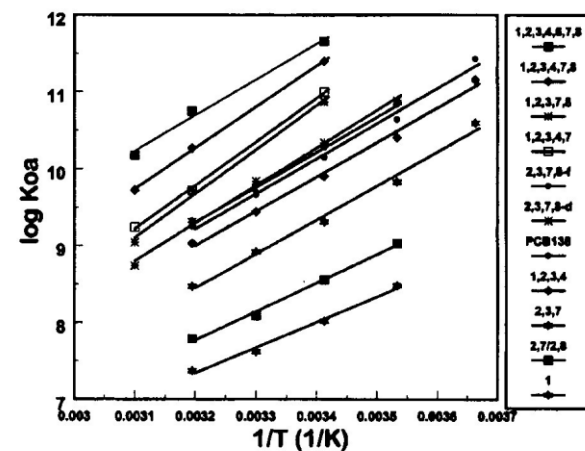


FIGURE 2. Measurements of  $K_{OA}$  for PCDD/Fs and PCB-138 over the temperature range of 0–50 °C.



# 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 ( $pK_a$ ).

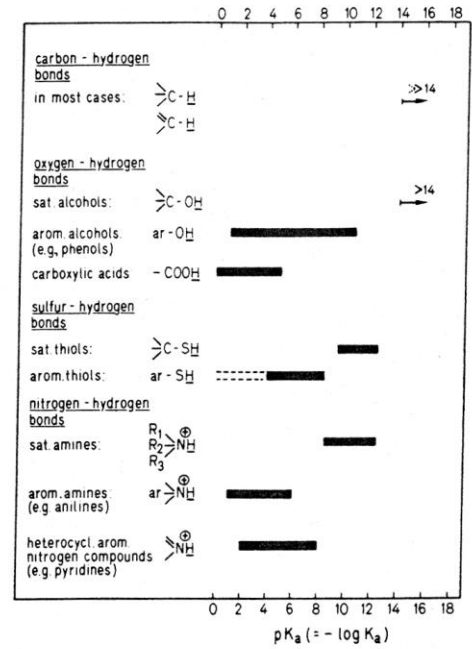
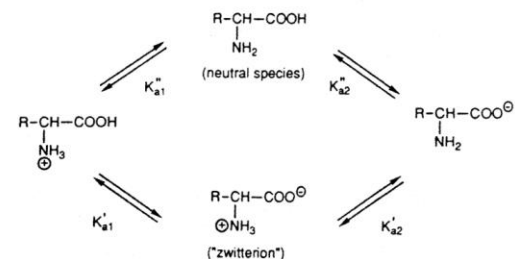
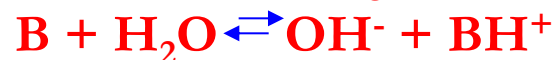
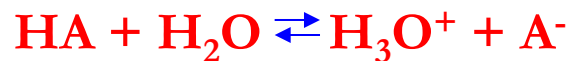


Figure 8.1 Typical ranges of aqueous acidity constants (expressed as  $pK_a$ ) for hydrogen bound to various positions in organic molecules.

# 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<sup>-</sup> nebo BH<sup>+</sup>/B).

Vztah párů kyseliny (HA, BH<sup>+</sup>) a jejich konjugovaných bází (A<sup>-</sup>, 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  $\text{pK}_a$  jsou mezi 3 – 10.

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

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

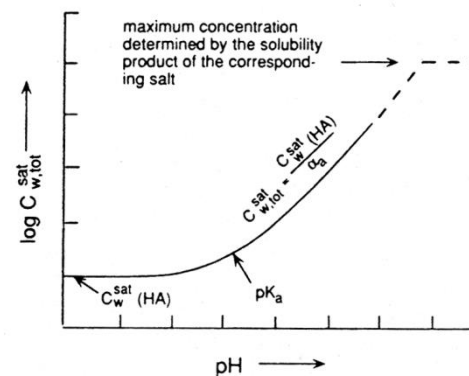


Figure 8.9 Schematic representation of the solubility of an organic acid (HA) as a function of pH.

# Organické kyseliny a báze

## Konstanty acidity a rozdělovací chování

### Polohové a sterické faktory ovlivňující hodnoty pKa

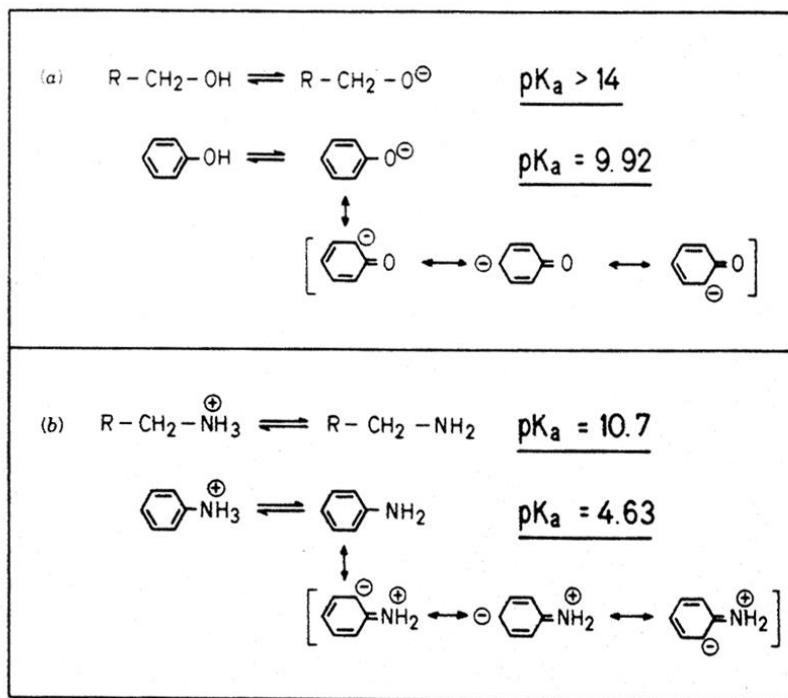


Figure 8.3 Effect of delocalization on the pKa of -OH and -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

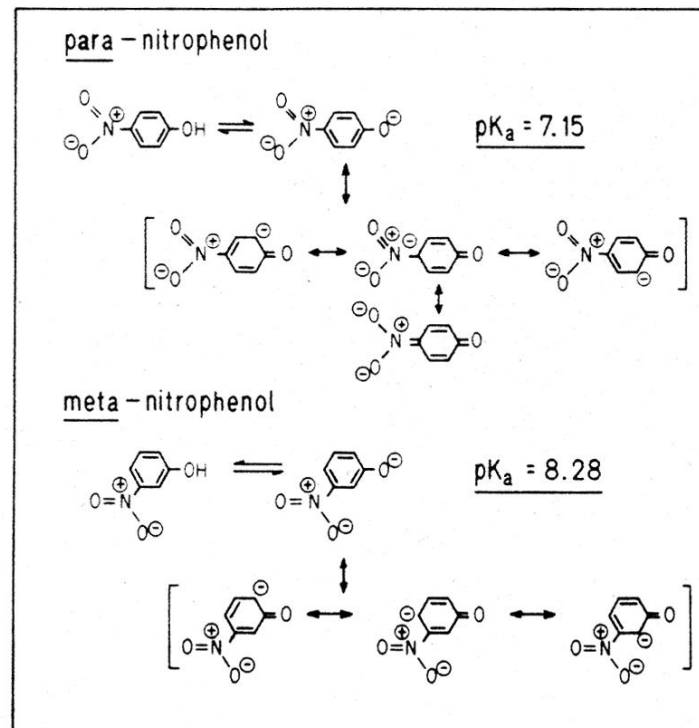


Figure 8.4 Influence of the position of a nitro substituent on the pKa of a phenolic hydrogen.

# Organické kyseliny a báze

## Konstanty acidity a rozdělovací chování

### Polohové a sterické faktory ovlivňující hodnoty pKa

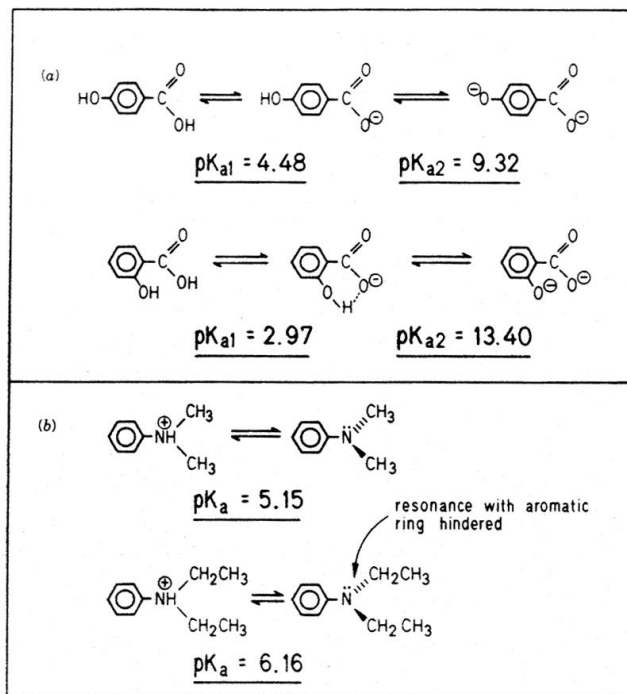


Figure 8.5 Examples of proximity effects on acidity constants: (a) hydrogen bonding and (b) steric interactions.

substituted benzoic acids

COOH	COOH CH <sub>3</sub>	COOH Cl	COOH Cl	COOH NO <sub>2</sub>
$\text{pK}_a$ : 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 <sub>2</sub> COOH	CH <sub>2</sub> COOH CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOH Cl	CH <sub>2</sub> COOH Cl	CH <sub>2</sub> COOH NO <sub>2</sub>
$\text{pK}_a$ : 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  $\text{pK}_a$  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

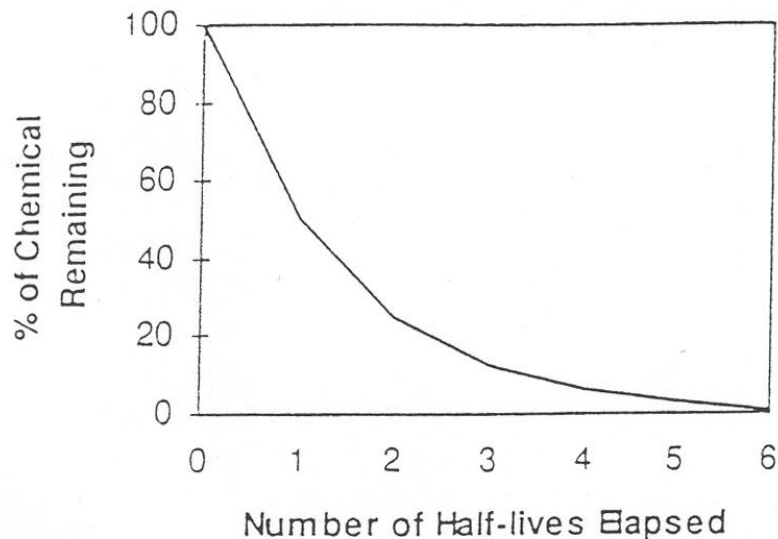
## Závisí na:

- ↪ 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 výtoky redukovány nebo zastaveny koncentrace v prostředí zůstává po dlouhou dobu na vyšší hladině než je požadovaná 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



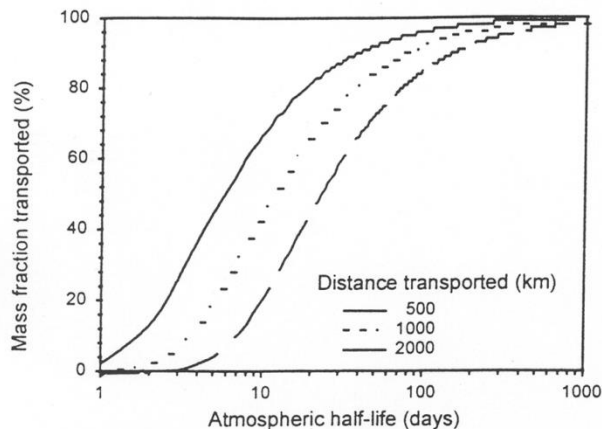
Například pokud má látka poločas života ve vodách **6 dnů** – za **1 měsíc** je zhruba z vody odstraněna; má-li poločas **70 dnů**, trvá tento proces ca 1 rok.

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

# Persistence a doba života

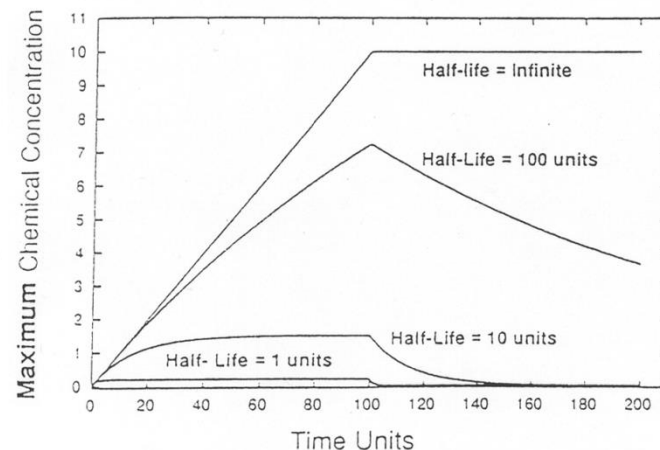
- ↪ Skutečná rychlost odstraňování látky z prostředí závisí na dostupných odstraňovacích procesech.
- ↪ Tyto procesy, jež mají různou důležitost pro různé složky prostředí v různých částech planety, určují účinný poločas života a persistenci látky.

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)



# Typické odstraňovací procesy

- ↪ **biologický rozklad** - bakteriální degradace v půdách nebo sedimentech,
- ↪ **chemický - abiotický rozklad** (hydrolýza 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.



# 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  $\gamma$  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  $\beta$  částic není konstantní (spojité spektrum)
- k vyrovnání nepoměru se musí vyzářit i (anti)neutrino

↪ Pozitron obvykle ihned reaguje s elektronem  $\rightarrow$  anihilace + vznik  $\gamma$ -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

$\lambda$  = 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

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

$\lambda_b$  = poměrná rychlost vylučování

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

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

$\lambda_{ef}$  = efektivní rozpadová konstanta

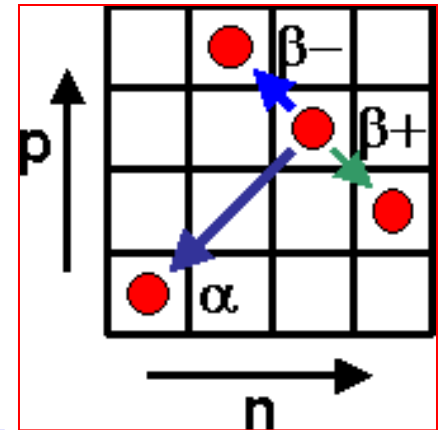
# Zákon radioaktivní přeměny

## Radioaktivní rovnováha

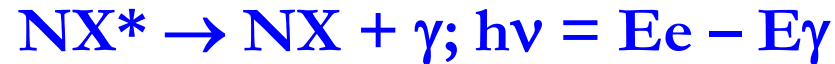
- ↪ U rozpadových řad
- ↪ Za jednotku času se přemění stejný počet jader mateřské látky jako produktu
- ↪ Poločas rozpadu látky je mnohem vyšší
- ↪ Techneciový generátor

# Rozpad nestabilního a vybuzeného jádra

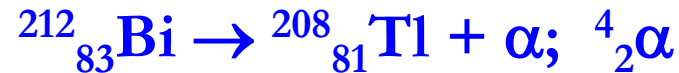
$$dN/dt = -\lambda N$$



$\gamma$ -záření:



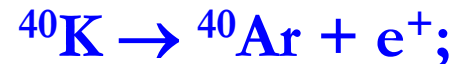
$\alpha$ -rozpad:



$\beta$ -rozpad:



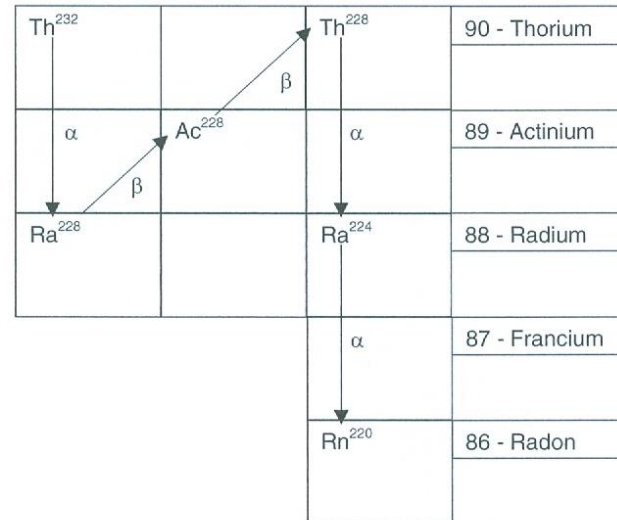
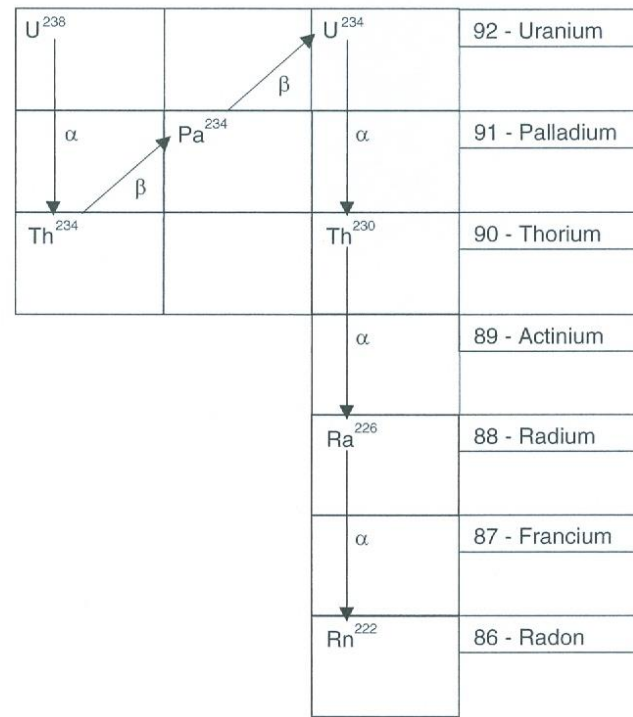
záchyt elektronu:



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.