

## 21. ZNAČENÉ SLOUČENINY

**Indikátorová metoda** spočívá v umělých změnách izotopového složení prvku –  
⇒ říkáme, že **prvek je označen** radioaktivním izotopem (metoda značených atomů)

Vztah izotopového indikátoru a zkoumaného procesu:

### 1. Sledování chování určité chemické látky – pak musí být chemická forma této látky a indikátoru stejné

- sledování biochemických dějů vyžaduje značení sloučeniny na určitých místech v molekul
- radioaktivními izotopy (**specifické značení**) nebo jde o obecné radioaktivní označení sloučeniny aspoň jedním radioaktivním atomem (**nespecifické značení**)

### 2. Radioaktivní nuklid slouží k označení určité látky v obecném smyslu

- sledování proudění kapaliny

**Podmínka nutná:** dostatečná počáteční specifická aktivita značící látky

### Izotopicky substituované sloučeniny

(všechny molekuly jsou na určitém místě specificky značené)

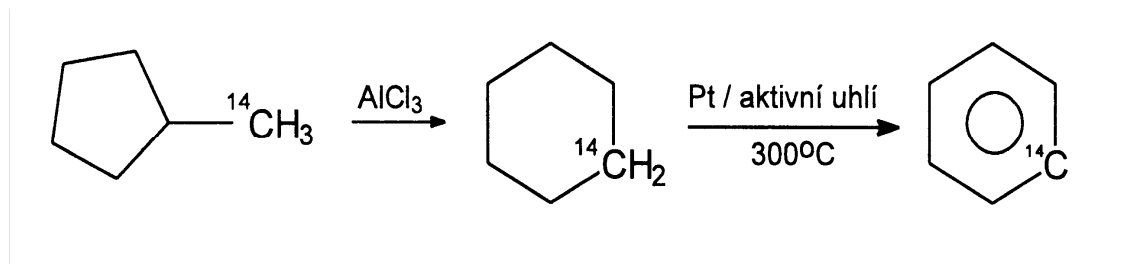
Př. **2-<sup>14</sup>C**-octová kyselina

### Izotopicky značené sloučeniny –

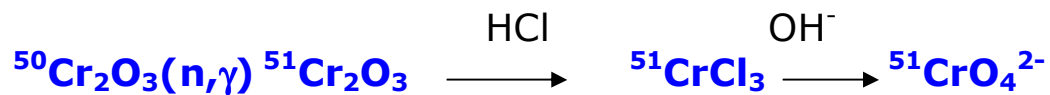
směs normálních molekul s přirozeným izotopickým zastoupením a izotopicky substituovaných molekul (specificky značených)

směs **2-<sup>14</sup>C**-octová kyselina + **2-<sup>12,13</sup>C**-octová kyselina

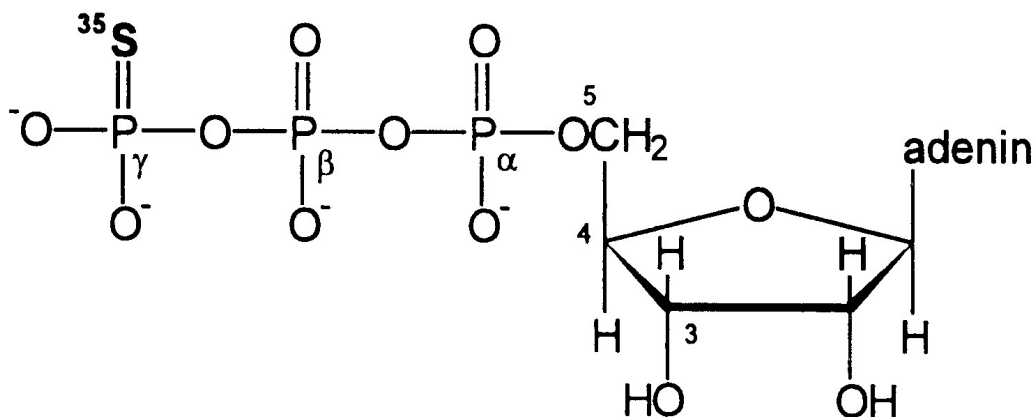
## Příklady preparativních postupů:

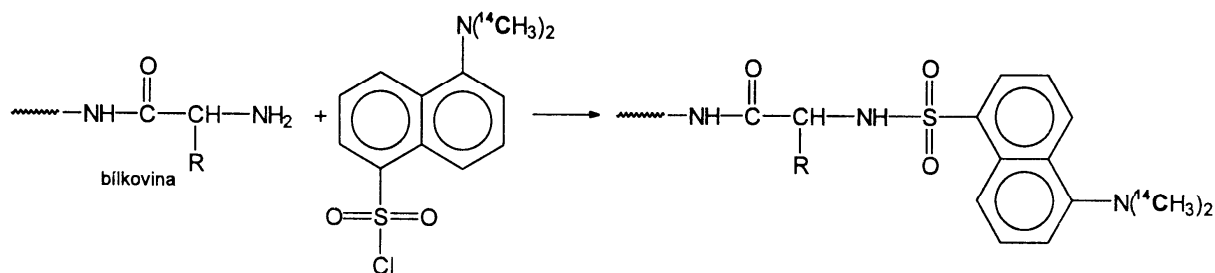


- **zavádění tritia** je založeno především:
  - na adici  ${}^3\text{H}_2$  na dvojnou vazbu
  - pomocí **redukcujících tritidů**  $\text{LiAl}^3\text{H}_4$ ,  $\text{NaB}^3\text{H}_4$
- značený chroman lze připravit ozařováním oxidu chromitého neutrony



Další příklady značených sloučenin:

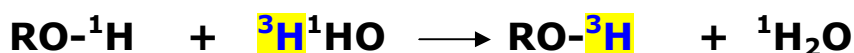




## Značení izotopickou výměnou

Jde o přípravu značených sloučenin, kdy se mezi dvěma molekulami, z nichž je jedna značená, vyměňují dva izotopy téhož prvku (nejčastěji tritia)

**Provedení:** kontakt sloučeniny s tritiovou vodou. Je nutné, aby vazba s vodíkem podléhala alespoň minimální disociaci.



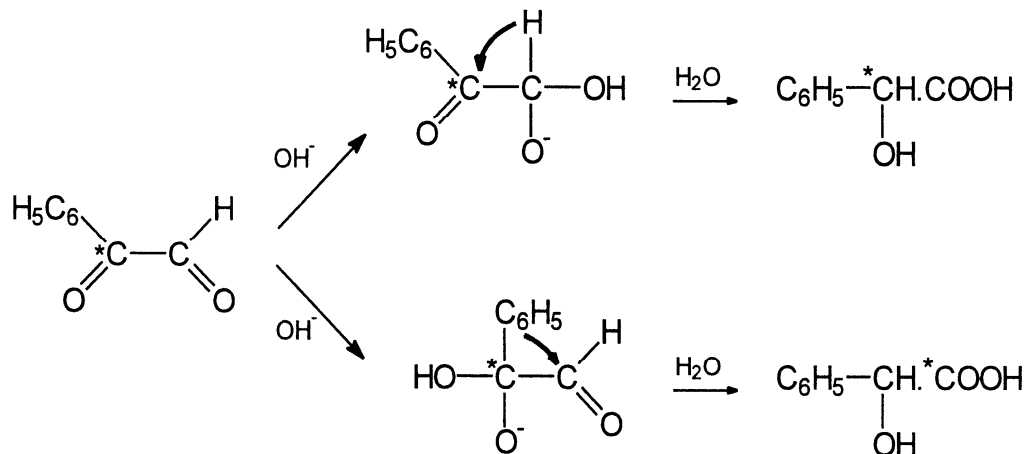
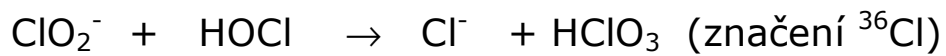
## Biosyntetické metody

Jednoduché značené látky se použijí k výživě rostlin nebo mikroorganismů a využije se jejich syntetických schopností



## 22. INDIKÁTORY V CHEMII A BIOLOGII

### ➤ Studium mechanismů chemických reakcí



### ➤ Studium metabolických přeměn

Látka, jejíž metabolismus se zkoumá, se podá organismu ve značené podobě – pokud je předpokládán metabolický produkt radioaktivní, pak je předpokládán mechanismus metabolismu potvrzen.

### ➤ Kombinace studia metabolických přeměn s autoradiografií



Autoradiogram zmrazeného řezu krysou pořízený 6 hodin po injekci roztoku  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ .



Autoradiogram řezu ledvinou krysy, ukazující lokalizaci receptorů endothelinu.

### **Možné aplikace radioaktivních indikátorů**

- stanovení součinu rozpustnosti
- rozpustnost kovů v roztavených solích
- rozpustnost plynů v kapalinách
- rozpustnost vody v org. rozpouštědlech
- o stanovení nízkých tenzí par málo těkavých látek
- o stanovení složení plynné a kapalné fáze při destilaci
- o stanovení velikosti povrchu sorbentu z množství adsorbovaného radioaktivního plynu
- o rozdělení látek (nejčastěji iontů kovů) mezi dvě nemísitelné kapaliny (kapalinová extrakce) nebo mezi roztok a ionex
- o vylučování kovů na elektrodách při elektrolýze
- o studium migrace částic v roztoku v elektrickém poli
- o sledování účinnosti praní tkanin pomocí značených povrchově aktivních komponent pracích prostředků

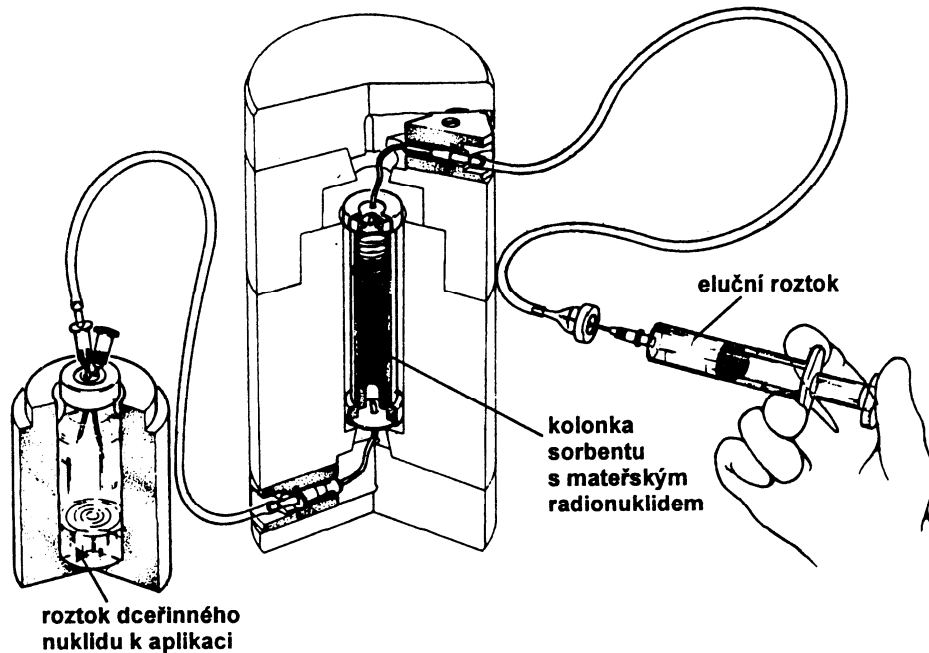
## 23. INDIKÁTORY V BIOLOGII

- **migrace drobnějších živočichů** (mouchy, komáři) – larvy se nechávají líhnout v živném radioaktivním médiu – dospělí jedinci jsou pak radioaktivní
- **migrace větších živočichů** (netopýři nesou pouzdra s nuklidem – lze je pak zjistit i přes skálu nebo ve škvírách)
- **studium přenosu potravin a živin** uvnitř hmyzího společenství (včelí úl)
- **studium výživy rostlin** (např. pomocí značeného fosfátu) – zjistí se jeho distribuce v rostlině, způsob jeho příjmu kořenovým systémem, zdroj fosforu z půdy apod.
- **molekulární biologie** se bez indikátorů neobejde – studium dějů přenosu informací na molekulární úrovni, podstata dědičnosti, určení pořadí nukleotidů v nukleových kyselinách (tzv. sekvencování)

aj.

## 24. INDIKÁTORY V LÉKAŘSKÉ DIAGNOSTICE

Radionuklidy se zpravidla získávají z radionuklidového generátoru



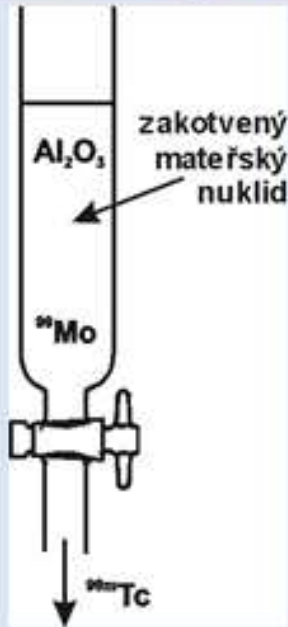
Radionuklidový generátor.

- využívají se v nukleární medicíně k vyšetřování funkce a stavu různých orgánů
- k diagnostickým účelům se dodávají **radiofarmaka**, která se do těla zpravidla vpravují intravenózně
- radioaktivní látka se selektivně hromadí ve vyšetřovaném orgánu a registruje se záření, které z něj vychází
- zjišťuje se lokalizace zhoubných nádorů
- provádějí se i dynamická vyšetření (sleduje se časová závislost příjmu a vylučování radioaktivní látky)

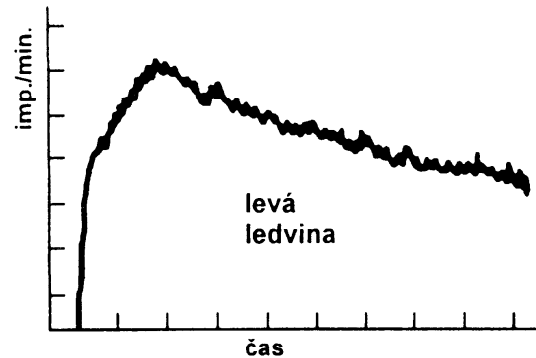
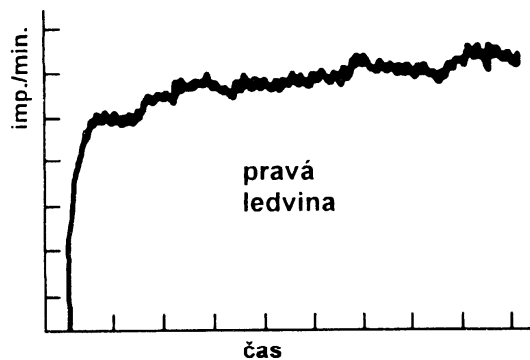
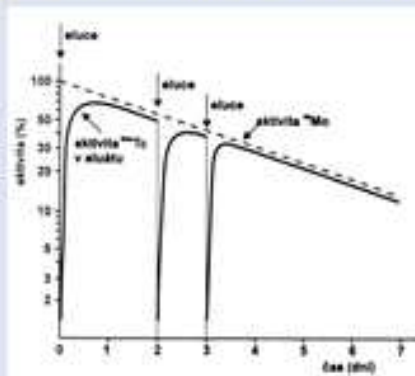
## Generátory radioaktivních nuklidů

- metoda pro opakované získávání některých nuklidů. Využívá se existence trvalé nebo přechodné radioaktivní rovnováhy

Experimentální provedení radionuklidového generátoru:



mateřský nuklid	dceřiný nuklid	náplň kolony	eluční činidlo
$^{99}\text{Mo}$ (67 hod)	$^{99\text{m}}\text{Tc}$ (5,9 hod)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	roztok NaCl
$^{68}\text{Ge}$ (288 dní)	$^{68}\text{Ga}$ (689 min)	$\text{SnO}_2$	1M HCl
$^{87}\text{Rb}$ (4,58 hod)	$^{87\text{m}}\text{Kr}$ (13 s)	katex	voda nebo vzduch
$^{90}\text{Sr}$ (25 dní)	$^{90\text{m}}\text{Y}$ (78 s)	katex	roztok NaCl
$^{113}\text{Sn}$ (115 dní)	$^{113\text{m}}\text{In}$ (1,7 hod)	$\text{ZrO}_2$	zř. kyselina



Křivky vylučování  $^{131}\text{I}$ -hippuranu z ledvin. (Levá ledvina funguje normálně, na záznamu pravé ledviny je zřetelné pomalejší vylučování.)

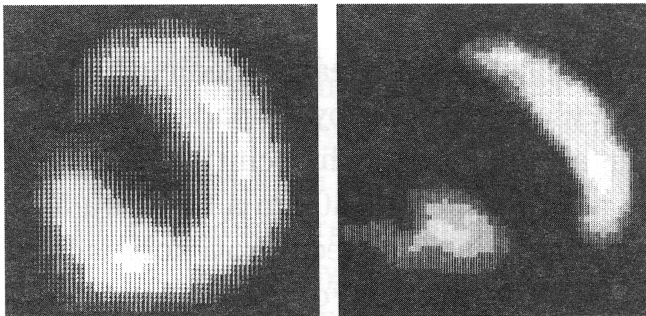
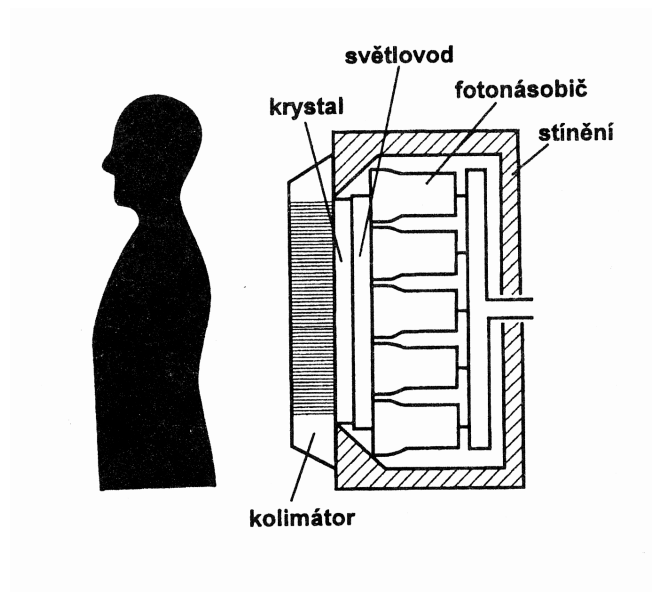
**Detekce záření vně organismu** vyžaduje, aby radioaktivní nuklid emitoval elektromagnetické záření (gamma nebo rtg)



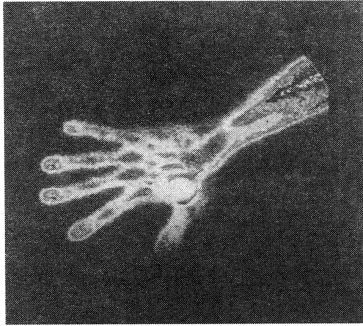
⇒ používají se pozitronické zářiče (pozitrony podléhají anihilaci) nebo zářiče  $\beta$ -/ $\gamma$ , jaderné izomery nebo nuklidy podléhající EZ

⇒ nuklidy musí být **krátkodobé** a musí mít vhodnou (zpravidla nízkou) energii (snižuje se radiační zátěž organismu)

Detekce záření se provádí zpravidla pomocí **gamakamery**



Scintigram zdravého srdce (vlevo) a srdce po infarktu myokardu (vpravo) pořízený po intravenózní aplikaci  $^{123}\text{I}$ -jodoheptadekanové kyseliny.



Scintigrafická kontrola prokrvení ruky přišité pacientovi po úrazu. Scintigram pořízen při kontinuálním zavádění  $^{81m}\text{Kr}$  ( $T = 13 \text{ s}$ ) v roztoku glukózy do žíly.

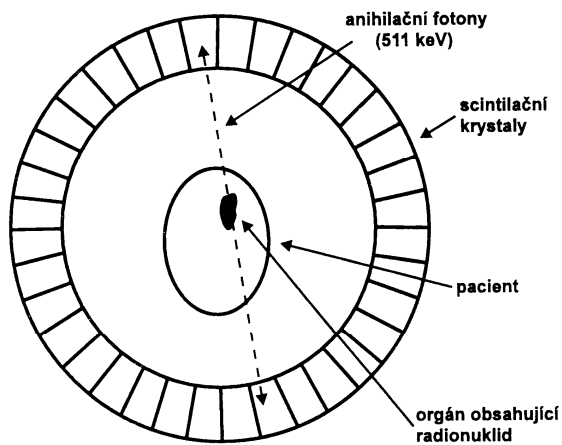


Schéma pozitronové tomografie.

## 25. INDIKÁTORY V HYDROLOGII

- studium pohybu vody v různých přírodních systémech (studium podzemních vod – jejich stáří, rychlost a směr toku, vztahy mezi povrchovými a podzemními vodami, propustnost vrstev apod.)
- používají se nuklidy kobaltu nebo chromu
- velké zředění aktivity během hydrologického pokusu minimalizuje zavedení radioaktivity do životního prostředí

## 26. INDIKÁTORY V PRŮMYSLU

- mechanismus transportu surovin v rotační peci při výrobě fosfátových hnojiv ze surového fosfátu, sody a písku —  $^{24}\text{Na}_2\text{CO}_3$
- průchod slínek rotačním chladičem při výrobě cementu —  $^{56}\text{Mn}$  (slínky s obsahem  $\text{MnO}_2$  byly ozářeny v reaktoru)
- průtok a doba setrvání odpadních vod v čistících stanicích a odkalovacích nádržích —  $^3\text{H}_2\text{O}$ ,  $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ,  $^{24}\text{Na}_2\text{CO}_3$
- pohyb roztaveného železa a strusky ve vysoké peci —  $^{60}\text{Co}$  pro značení železa,  $^{46}\text{Sc}_2\text{O}_3$  pro značení strusky
- průchod plynů vysokou pecí —  $^{85}\text{Kr}$
- eroze platinového katalyzátoru při oxidaci amoniaku —  $^{192}\text{Ir}$  (katalyzátor obsahoval iridium, které bylo aktivováno v reaktoru)
- pohyb popela v zařízení uhelné elektrárny — uhlí bylo ovlhčeno roztokem lanthanité soli značené nuklidem  $^{140}\text{La}$ ; při spalování vznikl  $^{140}\text{La}_2\text{O}_3$ , který sloužil jako indikátor pro popel
- únik di-iso-oktylfталátu v chemické aparatuře — chelát  $^{99m}\text{Tc}$  s 8-hydroxychinolinem (rozpuštěný v di-iso-oktylfталátu)
- současné sledování pohybu ropy a vody přes vrstvy písku —  $^{58}\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  pro značení vody,  $^{59}\text{Fe}$ -ferrocen pro značení ropy
- průnik chrómu z pokovovacích lázní do materiálu nádrže —  $^{51}\text{CrO}_3$
- netěsnosti v potrubí ropovodu — naftenát sodný  $^{24}\text{Na}$
- netěsnosti v potrubí plynovodu —  $^{41}\text{Ar}$  nebo  $^{85}\text{Kr}$

## 27. METODY STUDIA KOMPLEXŮ

- A) KAPALINOVÁ EXTRAKCE
  - B) IONEXY
  - C) POTENCIOMETRIE
  - D) OSTATNÍ METODY
- 

### Ad A) Základní pojmy

**A) Kapalinová extrakce**  $\equiv$  rozdělování v soustavě **kapalina-kapalina**. Jde v podstatě o převádění rozpuštěné látky z jedné kapalně fáze (zpravidla vodné) do jiné fáze (organické)

$\equiv$  z kapaliny do kapaliny se užívá tehdy, je-li příčinou přechodu do jiné kapalně fáze pouze rozdílná rozpustnost dělené složky v obou fázích

---

Separční extrakční funkce

#### 1. Nernstova rozdělovací konstanta $K_D$ (1891)

$$K_D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{vod}}$$

-Užívá se tehdy, je-li extrahovaná látka přítomna v obou fázích ve stejné chemické formě

- Ve většině systémů je to opravdu konstanta, ale např. při rozdělení HCl mezi ether a vodu je koncentrací HCl výrazně ovlivněna rozpustnost etheru ve vodě a tím i mísitelnost fází a  $K_D$  (HCl)

## 2. Rozdělovací poměr

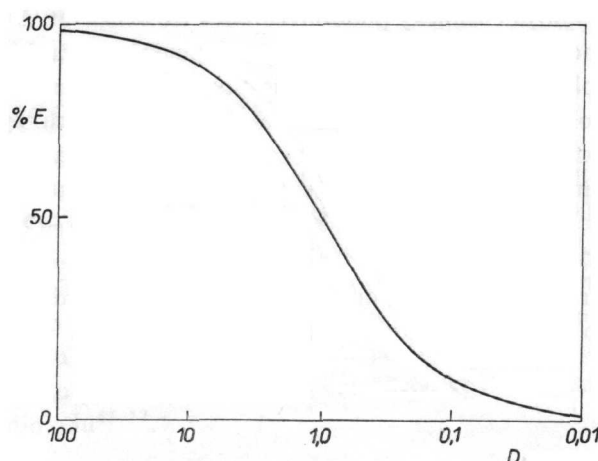
$$D = \frac{C_{B,org}}{C_{B,vod}}$$

**c – analytická koncentrace látky.** Zahrnuje tedy všechny formy, ve kterých se extrahovaná látka nachází, např. všechny formy komplexů kovu M v dané fázi.

V limitním případě, kdy se v obou fázích vyskytuje pouze jediná a tatáž chemická forma extrahované látky, pak přechází D na  $K_D$ .

## 3. Procento extrakce

$$E = \frac{100D}{D + \frac{V_{vod}}{V_{org}}}$$



Závislost procenta extrakce  $E$  na rozdělovacím poměru  $D$ .

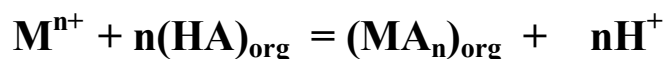
### Obecné poznámky k extrakci:

- Extrahovat se budou látky málo rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v organické fázi
- Je-li rozpustnost rozpuštěné a potenciálně extrahované látky v organické fázi malá (např. jde o kovové nebo ve vodné fázi hydratované ionty), pak je nutné zpravidla nahradit hydratační obal obalem jiným, hydrofobnějším.

- Pokud jsou i nadále částice, které chceme převést extrakcí do organické fáze, nabité, je nutné je převést do neutrální formy. Zpravidla se tak děje převedením do neutrálního komplexu (chelátu nebo iontového asociátu)
- I tak je důležité, aby extrahovaná částice měla pokud možno co nejvíce hydrofobní charakter, tj. aby alespoň některá její část měla do značné míry organický charakter.

## B) Teorie extrakce chelátů (směrnice analýza)

### ➤ Vliv pH na extrakci chelátů



$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_{org} \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [HA]_{org}^n} = D \cdot \frac{[H^+]^n}{[HA]_{org}^n}$$

$$\Rightarrow \log D = \log K_{ex} + npH + n \log [HA]_{org} = \log \frac{EV}{V_{org}} - \log(100-E)$$

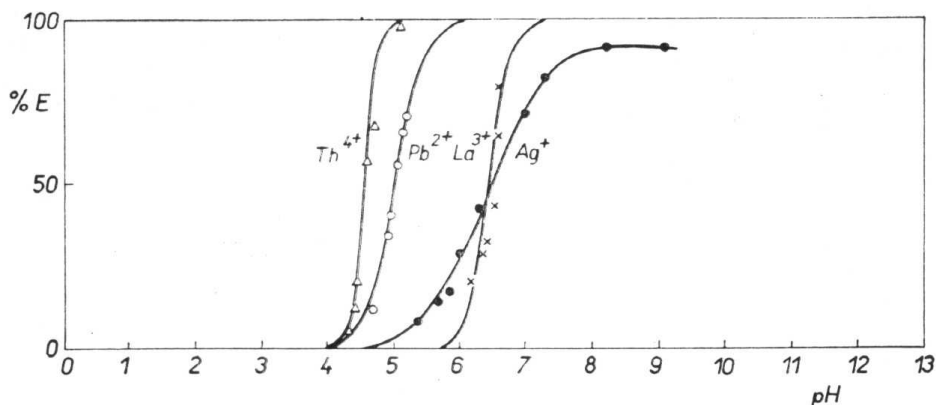
Pro D=1

$$-\log K_{ex}/n = pH_{1/2} + \log [HA]_{org}$$

$$-\log K_{ex}/n = (pH_{1/2})_{1,0}$$

$$-\log K_{ex}/n = pH_{1/2} + \frac{n+p}{n} \log [HA]_{org}$$

Poslední vztah platí pro tvorbu aditivního komplexu, tj. komplexu, kde je jeho součástí volné činidlo, které kation kovu vedle tvorby chelátového cyklu solvatuje.



Extrakce stříbra, olova, lanthanu a thoria 0,1 M roztokem 8-hydroxychinolinu v chloroformu.

	n = 1		n = 2		n = 3	
	E	D	E	D	E	D
pH <sub>1/2</sub> - 1	9,1	0,1	1,0	0,01	0,1	0,001
pH <sub>1/2</sub> - 0,05	24,1	0,32	9,1	0,1	3,1	0,032
pH <sub>1/2</sub>	50,0	1,0	50,0	1,0	50,0	1,0
pH <sub>1/2</sub> + 0,5	75,9	3,2	90,9	10	96,9	32
pH <sub>1/2</sub> + 1	90,9	10	99,0	100	99,9	1000

**Pozn.** Procento extrakce dle tabulky lze dosáhnout tehdy, když:

- chelát kovu musí být velmi málo rozpustný ve vodě, aby hodnota rozdělovací konstanty  $K_D(MA_n)$  byla dostatečně vysoká
- ve studované oblasti pH lze zanedbat tvorbu hydroxokomplexů či jiných ve vodě rozpustných komplexů

### ➤ Vliv koncentrace organického činidla

$$c_{HA} = [HA]_{org} + [HA] + [A^-] = [HA]_{org} \{1 + K_D[HA]^{-1} + K_D[HA]^{-1} \cdot K_a[H^+]^{-1}\}$$

tedy pro rovnovážnou koncentraci činidla v organické fázi platí:

$$[HA]_{org} = c_{HA} / \{1 + K_D[HA]^{-1} \cdot \{1 + K_a[H^+]^{-1}\}\}$$

Tuto hodnotu lze dosadit do vztahu pro  $K_{ex}/n$

-  $K_D$  je rozdělovací konstanta extrakčního činidla HA,  $K_a$  je jeho disociační konstanta

➤ **Vliv maskujících činidel**

Projevuje se v přítomnosti maskujících činidel  $H_bB$ , které vytvářejí se studovaným kovem neextrahovatelný komplex typu  $MB_n$ .

➤ **Vliv disociační konstanty a rozdělovací konstanty organického činidla**

$$-\log K_{ex}/n = pK_a + \log K_D(HA) - \frac{1}{n} \log \{ \beta_n K_D(MA_n) \} = (pH_{1/2})_{1,0}$$

$$\text{kde } \beta_n = \frac{[MA_n]}{[M^{n+}][A^-]^n}; \quad K_D(MA_n) = \frac{[MA_n]_{org}}{[MA_n]}$$

➤ **Vliv rozpustnosti chelátu**

**Platí, že:**

- rozdělovací konstanta chelátu je přibližně rovna poměru rozpustnosti tohoto chelátu v organické a vodné fázi
- cheláty dobře rozpustné ve vodě (obsahují silně hydrofilní skupiny - OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, např. jde o šťavelany, vínany, komplexonáty) se málo rozpouštějí v organické fázi, a proto se málo extrahují
- cheláty rozpustné v obou fázích (acetylacetonát Zn, Co, Pb, vzácných zemin) se extrahují pouze částečně
- cheláty ve vodě prakticky nerozpustné se snadno extrahují do organické fáze téměř kvantitativně (acetylacetonát Al, Ga, In a Fe(III))
- 

➤ **Vliv organického rozpouštědla**

Platí, že, organické rozpouštědlo ovlivňuje

- rozdělovací konstantu jak činidla, tak i kovového chelátu. Dá se říci, že čím větší je rozpustnost činidla v daném rozpouštědle, tím je i větší rozpustnost chelátů



- používají-li se k extrakci rozpouštědla s vyšší permitivitou (ketony, alkoholy, trialkylfosfáty), pak toto rozpouštědlo může nahrazovat molekuly koordinačně vázané vody v chelátu a vzniklý komplex se extrahuje podstatně lépe.
- pro zvýšení procenta extrakce se často užívají směsi rozpouštědel

### **Př. extrakce U(VI) – jde o synergické působení**

<i>extrakční směs</i>	$D_U$
<b>0,02 M 2-thenoyltrifluoroaceton/ cyklohexan</b>	<b>0,063</b>
<b>0,02M tri(n-butyl)fosfinoxid /cyklohexan</b>	<b>35,5</b>
<b>0,01 M 2-thenoyltrifluoroaceton + 0,01 M tri(n-butyl)fosfinoxid/ cyklohexan</b>	<b>1000</b>

#### ➤ **Vliv stability chelátu**

Platí (ze vztahu uvedeného dříve), že s rostoucí  $\beta_n$  roste i  $K_{ex}$  a extrakce může probíhat z kyselějších roztoků.

#### ➤ **Vliv koncentrace kovu**

Většinou nezávisí  $D_M$  na koncentraci kovu při koncentracích  $< 10^{-3}$  M, s výjimkou snadno hydrolyzovatelných prvků

Při vyšších koncentracích kovu se extrakce obvykle zhoršuje:

- dochází ke změně iontové síly vodné fáze
- ve vodné fázi se tvoří polymery
- snižuje se rovnovážná koncentrace organického činidla vlivem jeho spotřebování na tvorbu komplexu
- je omezena rozpustnost chelátu v použitém rozpouštědle

#### ➤ **Vliv teploty**

Extrakce se většinou provádějí při pokojové teplotě, a proto byl vliv teploty málo sledován.

#### ➤ **Vliv kinetických faktorů**

Uvedené vztahy platí pro rovnovážné systémy. Rychlost dosažení extrakční rovnováhy závisí na:

- rychlosti tvorby extrahovatelných chelátů
- rychlosti přenosu těchto chelátů z jedné fáze do druhé

⇒ při extrakci je velmi důležité znát dobu nutnou k ustavení rovnováhy

## C) Substechiometrická separace

*Běžný typ kvantitativní separace prvku:*

použití nadbytečného množství komplexotvorného činidla

Lze však užít (v aktivační analýze) pro kvantitativní stanovení prvků v malých množstvích i menšího - **substechiometrického množství činidla** (tj. menšího než odpovídá stechiometrii separace).

**Aktivační analýza:** radiochemická příprava různých nuklidů, nejčastěji reakcí ( $n, \gamma$ )

- vzniká směs radionuklidů
- nutno je oddělit v radiochemicky čisté formě
- separace se zpravidla provádí po přidání neaktivního nosiče vybraného prvku (izotopické zředění)
- provede se separace tohoto vybraného prvku (nemusí být kvantitativní)
  - pro celkovou aktivitu  $A$  radionuklidu, který vznikl při ozařování platí

$$A = a \frac{x}{m}$$

$A$  – celková aktivita vzniklá při ozařování  
 $a$  – aktivita izolované části  
 $x$  – váhové množství přidaného nosiče  
 $m$  – hmotnost izolovaného nosiče

Pro ozařování standardu platí stejný vztah:

$$A_s = a_s \frac{x_s}{m_s}$$

Aktivity stanovovaného prvku v analyzovaném prvku A a ve standardu  $A_s$  jsou přímo úměrné množství stanovovaného prvku:

$$y = y_s \frac{A}{A_s}$$

Lze zjednodušit, splníme-li dvě podmínky:

1. k analyzovanému vzorku i ke standardu přidáme po ozáření a rozpuštění přesně stejná váhová množství neaktivního izotopického nosiče ( $x = x_s$ )
2. z roztoku analyzovaného vzorku a ze standardu vyizolujeme pro měření aktivity libovolná, avšak přesně stejná váhová množství stanovovaného prvku ( $m = m_s$ ). Pak platí:

$$y = y_s \frac{a}{a_s}$$

Zde se využívá substechiometrického principu separace, nejčastěji extrakce.

## D) Izotopické zředování (1932)

Stanovení prvku je založeno na sledování změny specifické aktivity, způsobené smíšením radioaktivního a neradioaktivního nuklidu stanovovaného prvku

### 1. Přímé izotopické zředování

- k neaktivnímu stanovovanému prvku ( $y$ ), přidáme k němu známé množství radionuklidu ( $y_s$ ) a z poklesu specifické aktivity lze vypočítat obsah stanovovaného prvku

### 2. Obrácené izotopické zředování

- stanovení obsahu izotopického (neradioaktivního) nosiče v roztoku radionuklidu příslušného prvku

$$y = y_s \left( \frac{S_s}{S} - 1 \right)$$

Specifická aktivita: aktivita vztažená na jednotku hmotnosti:  $S = \frac{a}{m}$

Oddělíme-li z roztoku původní specifické aktivity  $S_s = a_s/m_s$  a z roztoku vzniklého izotopickým zředěním ( $S = a/m$ ) vždy přesně stejná množství stanovovaného prvku (např. substechiometricky,  $m_s = m$ ), pak pro jeho obsah ( $y$ ) v analyzovaném vzorku platí

$$y = y_s \left( \frac{a_s}{a} - 1 \right)$$

***Použití: analýza stop prvků***