



# Speciace/frakcionace a rovnováhy chemických polutantů v životním prostředí

**Pavel Janoš**



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

# 1. část: Frakcionace a speciace chemických polutantů (english)



EUROPEAN UNION  
European Structural and Investment Funds  
Operational Programme Research,  
Development and Education



MINISTRY OF EDUCATION,  
YOUTH AND SPORTS

- **To detect chemical compounds**

(What is present? → Qualitative analysis)

- **To determine/quantify (amount, concentration)**

(How much ...? → Quantitative analysis)



# Problems with detection

Modern analytical systems can detect chemical compounds at extremely low concentrations. Broad range of (new) chemical compounds can be detected in the environment.

## Open questions:

- What level is “natural”?
- What level is dangerous?
- What level is acceptable? Regulatory limits ...
- Concept of zero tolerance – Is it rational?
- What it means “zero”? Uncertainty at limit of detection, near zero...



## **Environmental analytical chemistry – some characteristics**

- **Environmental systems are variable, non-stable, changing in time.**
- **Process of measurement (sampling) may affect the system. The environmental equilibrium may be shifted.**
- **We must thoroughly define the analytical problem, the goal of the analysis**



# Environmental chemists

**Want to know not (only) what is present, how much is present**

**but**

**want to identify and quantify environmental risks, risks to human health, etc.**

- **More specifically: mobility in soil, availability to plants, availability to animals, leachability with water, leachability with acid rains, ...**
- **For analytical chemists, the problem may be (approximately) re-formulated:  
In which forms the pollutants may occur (problem of speciation, interactions, chemical equilibria)?**



# Chemical speciation – „direct approach“

Some methods allow to identify the chemical forms (e.g. oxidation state) directly in the environmental matrix (advanced spectroscopic methods, hyphenated techniques)

## Problems:

- applicable to limited number of pollutants, matrixes
- not all questions may be answered
- low sensitivity, high detection limits – not applicable to real environmental systems



# Chemical speciation – alternative approaches

- Key environmental processes are simulated in laboratory
- Chemical analysis is accompanied by modelling of chemical equilibria in the respective environment

## Example:

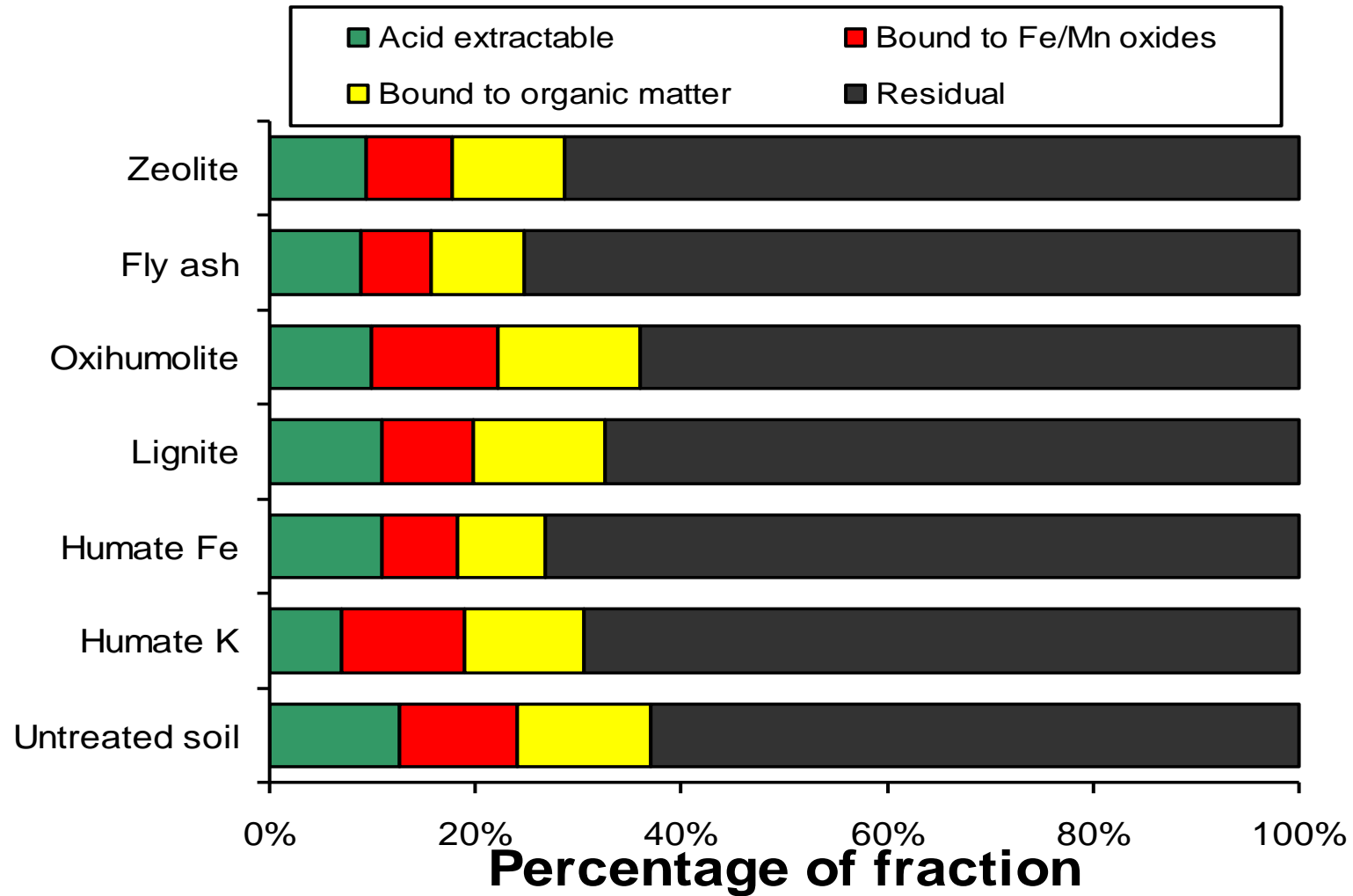
- Extraction with a certain complexing agent under specified conditions is used to assess bioavailability of heavy metals from soil

More complex procedures, such as sequential extraction test, can distinguish between “easily mobilizable” and “hardly mobilizable” fractions of pollutants, fractions bound to organic matter or to inorganic matrix, etc.

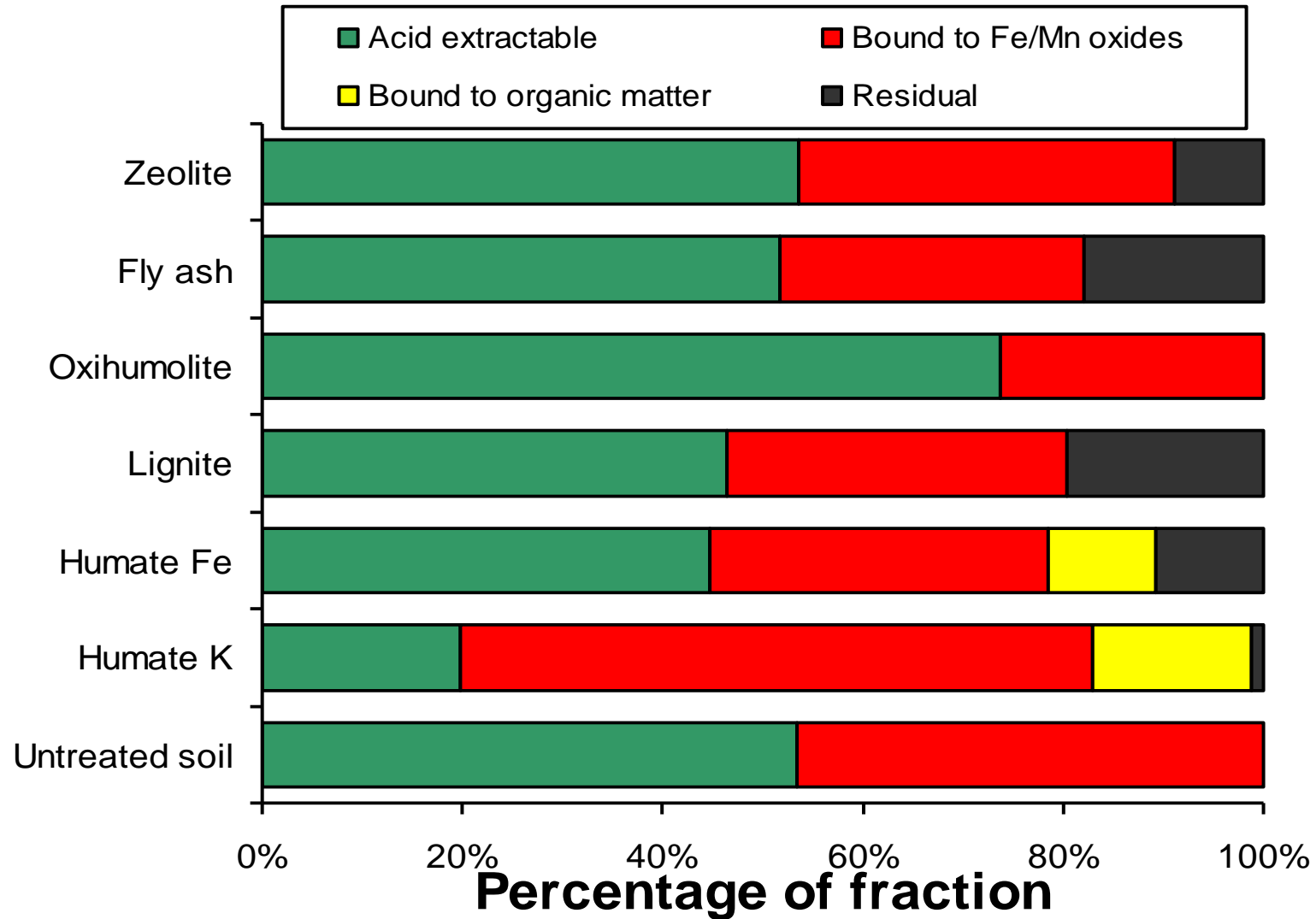




# Fractionation of Zn in contaminated soil



# Fractionation of Cd in contaminated soil



# Problems with extraction tests

These tests are “empirical” (operationally defined procedures), not “rational”. The results strongly depend on the procedure used. In fact, many tests in environmental analytical chemistry are empirical by their nature.

## Compare

- Rational: Total content of Cu in alloy
- Empirical: Bioavailable fraction of Cu in soil

Metrological problems, traceability to SI units (mol of extractable Cu?), mutual comparability, estimation of limits, compliance with limits, ...

**Solution:** Harmonization and standardization of testing procedures (BCR extraction test), new kinds of certified reference materials

Not easy, not cheap (note a great number of pollutants × matrixes)



# Two aspects of environmental analytical chemistry

## Legal

- „hard data”
- strictly harmonized and standardized procedures
- clear decision rules

## Scientific

- “soft” data
- more complex empirical procedures
- deep insight required
- more difficult interpretation



# Key words in analytical chemistry today

## Responsibility

- Who is responsible for interpretation (decision, ...)?

Analytical chemists are forced to share more responsibility than before

## Communication

- Analytical laboratory is a part of more complex system
- Now, the environmental analysis is not a simple measurement, but a complex experiment that require sophisticated interpretation, in which many scientific disciplines are involved with the goal to improve our understanding of environmental chemistry



## **L. H. Keith et al.: Principles of Environmental Analysis**

*(Anal. Chem. 55, 2210, 1983)*

**... It cannot be assumed that the person requesting an analysis will also be able to define the objectives of the analysis properly. Numerous discussions between the analyst and those who will use the results may be necessary until there is agreement on what is required of the analysis, how the results will be used, and what the expected results may be. ...**



# Literature

- R. Cornelis (ed): Handbook of Elemental Speciation. Techniques and Methodology. Wiley, Chichester, 2003.
- R. Cornelis (ed): Handbook of Elemental Speciation II. Species in the Environment, Medicine and Occupational Health. Wiley, Chichester, 2005.
- R. Lobinski, J. Szpunar (Eds.): Hyphenated Techniques in Speciation Analysis. RSC Publ. (2003).

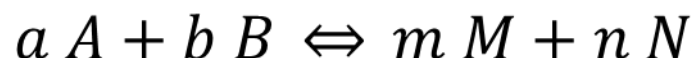
## 2. část: Chemické rovnováhy (příklady řešení)





# Chemická rovnováha a rovnovážná konstanta

Pojem chemické rovnováhy lze zavést pomocí Guldberg-Waagova zákona působení hmoty (aktivního působení hmot):



$$\begin{aligned}v_1 &= k_1 [A]^a [B]^b \\v_2 &= k_2 [M]^m [N]^n \\v_1 &= v_2\end{aligned}$$

$$K = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}$$

Tento koncept není zcela korektní, mj. proto, že koeficienty v rychlostí rovnici nemusí odpovídat stechiometrickým koeficientům.

Termodynamická rovnovážná konstanta

$$(K)_a = \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b} = K \frac{\gamma_M^m \gamma_N^n}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S^0 = -RT \ln(K)_a$$

Pojem chemické rovnováhy lze zavést též pomocí chemických potenciálů

# Protolytické (acidobazické) a komplexotvorné rovnováhy

Acidobazické reakce jsou většinou formulovány jako reakce *disociační* (odštěpování protonu), komplexotvorné reakce jsou obvykle formulovány jako reakce *asociační* (tvorba komplexu). Je však možný i jiný přístup.

- $H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- ; K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$
- $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} ; K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$
- možno formulovat též:
- $H_2A \rightleftharpoons 2 H^+ + A^{2-} ; K = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]}$

Platí:

$$K = K_{a1} K_{a2}$$

- $M + L \rightleftharpoons ML ; K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
- $ML + L \rightleftharpoons ML_2 ; K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$
- ... atd.
- $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n ; K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$
- 
- Opět lze napsat souhrnnou rovnici:
- $M + n L \rightleftharpoons ML_n ; \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

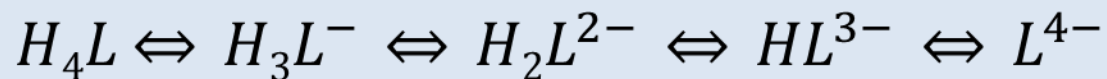
Platí:

$$\beta_n = \prod K_i$$

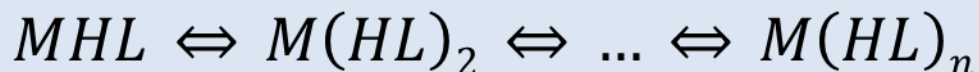
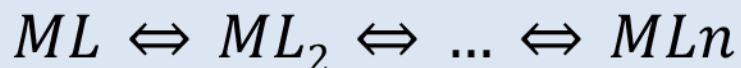
# Vedlejší reakce a podmíněné konstanty stability

- Pojem **podmíněné** konstanty stability (*conditional, effective*) zavedl G. Schwarzenbach (1957) pro vyjádření vlivu pH (acidobazických rovnováh) na stabilitu komplexů, A. Ringbom (1959) jej rozšířil na další vedlejší (parazitické) reakce.

Komplexon 3 (sodná sůl EDTA) může v závislosti na pH disociovat do různých stupňů:



Za přítomnosti kationtu kovu mohou vznikat komplexy různého typu (náboje vynechány):



a další (např. hydroxokomplexy, smíšené komplexy)

Podmíněná konstanta stability je definována vztahem:

$$\overline{K_{ML}} = \frac{[\overline{ML}]}{[\overline{M}] [\overline{L}]} = K_{ML} \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M \alpha_L}$$

$[\overline{ML}]$  jsou všechny formy kovu vázané do komplexu s ligandem L

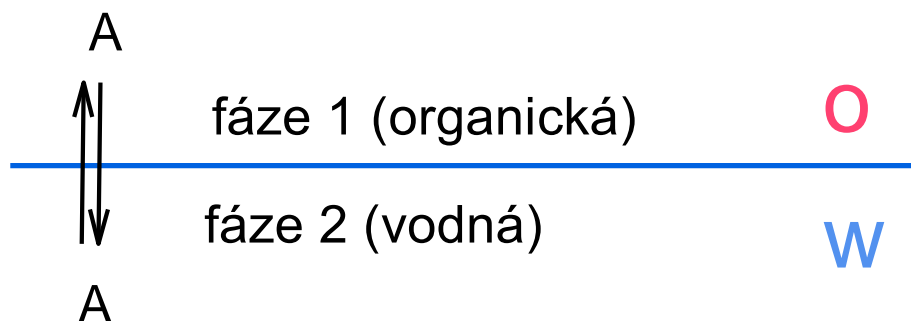
$[\overline{M}]$  jsou všechny formy kovu nevázané do komplexu s ligandem L

$[\overline{L}]$  jsou všechny formy ligandu nevázané do komplexu

$\alpha$  jsou koeficienty vedlejších rovnováh

# Distribuce látky A mezi dvě nemísitelná rozpouštědla

Extrakce látky A



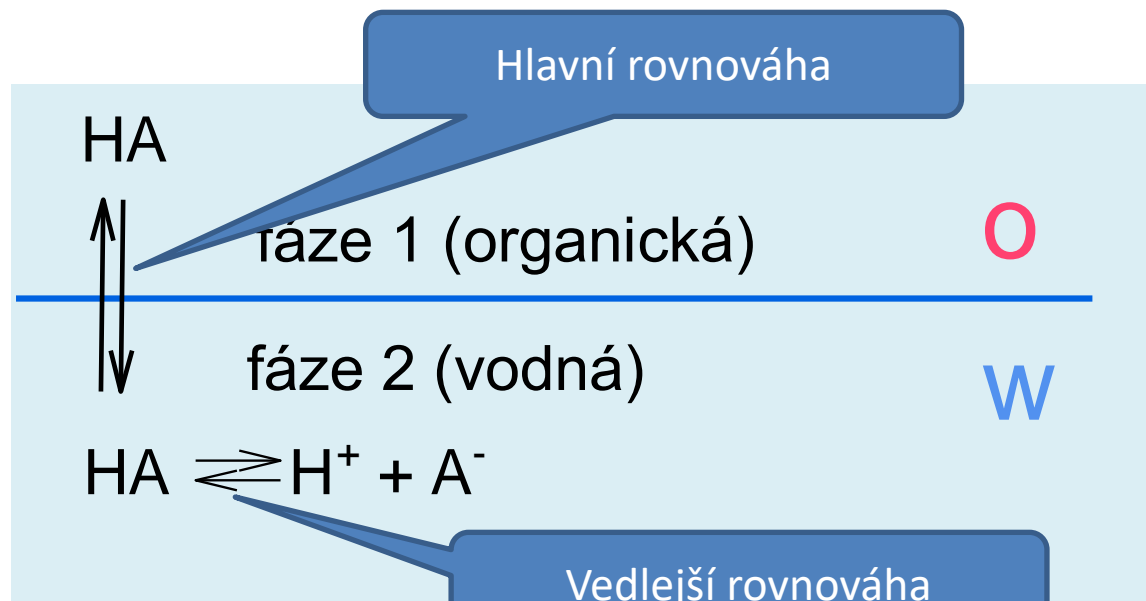
Nernstův rozdělovací zákon

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_w}$$

$K_D$  – rozdělovací koeficient

(distribution coefficient, partitioning coefficient)

# Extrakce slabé organické kyseliny



Předpoklad: Přes fázové rozhraní přechází pouze nedisociovaná forma HA

$$K_D = \frac{[HA]_o}{[HA]_w}$$

Kyselina HA podléhá ve vodné fázi disociaci, rovnovážná konstanta příslušné reakce je  $K_a$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Symbole w označující vodnou fázi jsou vynechány

$$D_A = \frac{c_{A,o}}{c_{A,w}}$$

Distribuční/rozdělovací poměr (distribution ratio)

Bilance:

$$c_{A,w} = [HA]_w + [A^-]_w$$

$$c_{A,o} = [HA]_o$$

$$D_A = \frac{[HA]_o}{[HA]_w \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} = K_D \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

# Obecný postup

- Definovat „účelovou funkci“
- Identifikovat hlavní rovnováhu a vedlejší rovnováhy
- Napsat (definovat) rovnovážné konstanty
- Sestavit bilanční rovnice (někdy je vhodné použít rovnici elektroneutrality)
- Řešit soustavu rovnic



# Další příklady – chromatografie v reverzním systému

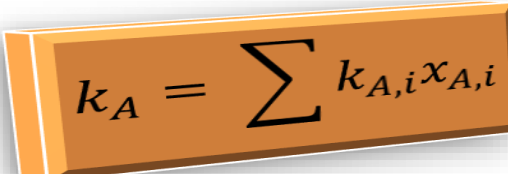
Pro retenční (kapacitní) poměr (faktor) v chromatografii platí:

$$k_A = D_A \frac{V_s}{V_m}$$

S využitím dříve odvozeného vztahu můžeme vyjádřit závislost retence slabé kyseliny na pH ve tvaru:

$$k_A = \frac{V_s}{V_m} K_D \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

Při vysokém pH (nízké koncentraci iontů  $H^+$ ) se poslední člen na pravé straně blíží nule a tedy i retenční poměr je roven nule – organické kyseliny nejsou v disociované formě na reverzních stacionárních fázích zadržovány. Při nízkém pH a tedy vysoké koncentraci iontů  $H^+$  je poslední člen na pravé straně roven jedné. Můžeme zavést veličinu  $k_{HA} = V_s K_D / V_m$  zvanou limitní retenční poměr. Pomocí ní můžeme vyjádřit retenční poměr látky koexistující v mobilní fázi ve více formách.


$$k_A = \sum k_{A,i} x_{A,i}$$

# Kinetický aspekt

- Odvozený vztah v podstatě říká, že látka existující v několika formách, které jsou v rovnováze, vykazuje takové chování, které je „průměrem“ chování jednotlivých forem.
- Předchozí úvahy byly založeny na pojmu rovnováha.
- Chromatografie je však dynamický proces, kde je rovnováha neustále porušována.
- Je použitý koncept oprávněný?
- Odpověď: Ano, pokud je rychlost ustavování rovnováh dostatečně vysoká ve srovnání s dobou trvání chromatografické separace. (Pokud tomu tak není, nechová se látka jako jedinec, tedy netvoří na chromatogramu jeden pík, ale chová se jako směs látek, které vytvoří na chromatogramu více píků.)
- Tento koncept lze zobecnit i na jiné procesy v chemii (např. na titrace) i mimo chemii. Nicméně různé vědní disciplíny přistupují k pojmu rovnováha různým způsobem.





# Rychlost chemických reakcí ve vodných roztocích

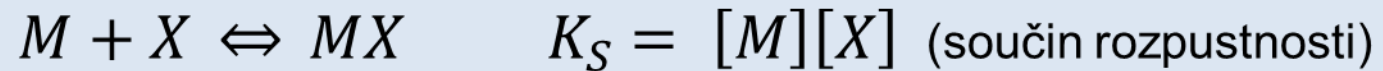
(výměna molekul vody v aquakoimplexech některých kationtů)

Kationt	Rychlostní konstanta ( $s^{-1}$ )	Poločas reakce (s)
Běžné kationty	$10^7 - 10^{10}$	$\approx 10^{-6} - 10^{-9}$
$Co^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$	$\approx 10^6$	$\approx 10^{-5}$
$Ni^{2+}$	$\approx 10^4$	$\approx 10^{-3}$
$V^{2+}$	$\approx 10^2$	$\approx 0,01$
$Al^{3+}$	$\approx 10^0$	$\approx 1$
$Cr^{3+}$	$\approx 10^{-5}$	$\approx 10^4$ (jednotky až desítky hodin)

Viz komplexometrické stanovení chromu, nebo chromatografická separace Cr(III) a Cr(VI)

# Podmíněný součin rozpustnosti

Srážení kationtů kovů:



Tvorba komplexu:



Zajímá nás, kolik zůstane kovu v roztoku

Bilance:

$$c_M = [M] + [ML]$$

Koncentrace kovu v roztoku:

$$c_M = \frac{K_S}{[X]} (1 + K[L])$$

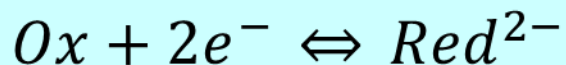
Přidáním komplexotvorného činidla můžeme potlačit srážení iontů kovů – viz maskování v analytické chemii

# Potenciál chinhydronové elektrody

Pt elektroda ponořená do roztoku obsahujícího chinhydron

Elektrodová reakce:

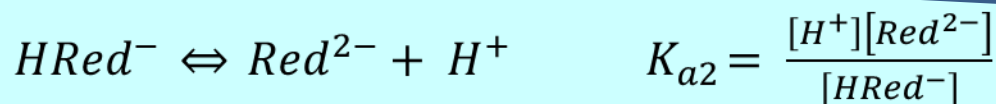
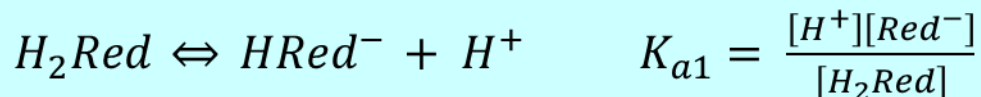
Hlavní rovnováha



Nernst-Petersova rovnice:

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ox]}{[Red^{2-}]}$$

Disociace:



Bilance:

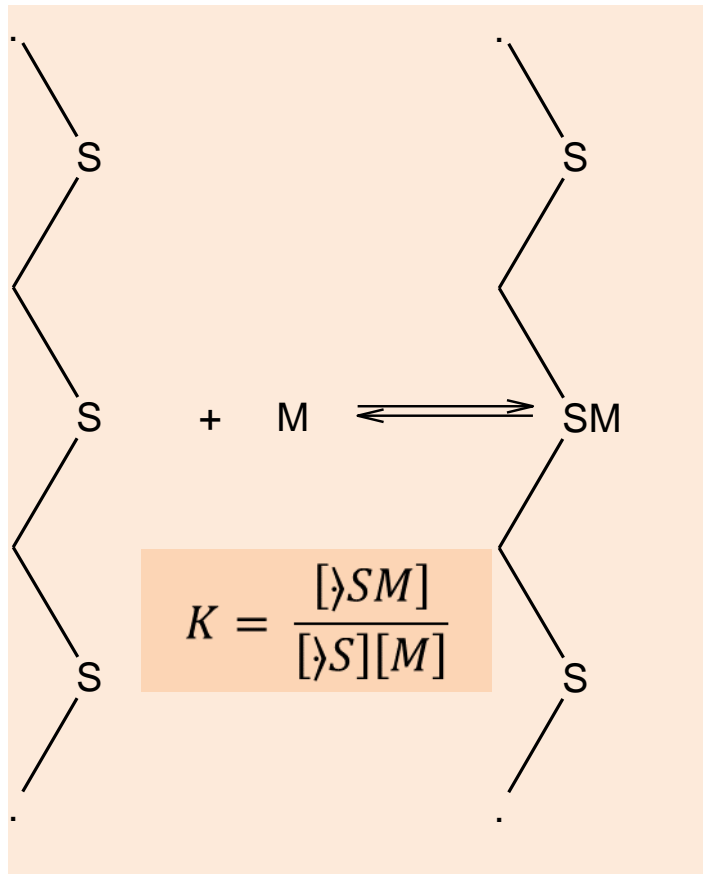
$$c_{CH} = [H_2Red] + [HRed^-] + [Red^{2-}]$$

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ox]}{c_{CH}} - \frac{RT}{2F} \ln K_{a1} K_{a2} + \frac{RT}{2F} \ln ([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2})$$

Vedlejší rovnováhy

# Adsorpce

Adsorpce probíhá na aktivních centrech (případně elementárních plochách). Celkový počet aktivních center se během adsorpce nemění.



$$N = [S_M] + [S]$$

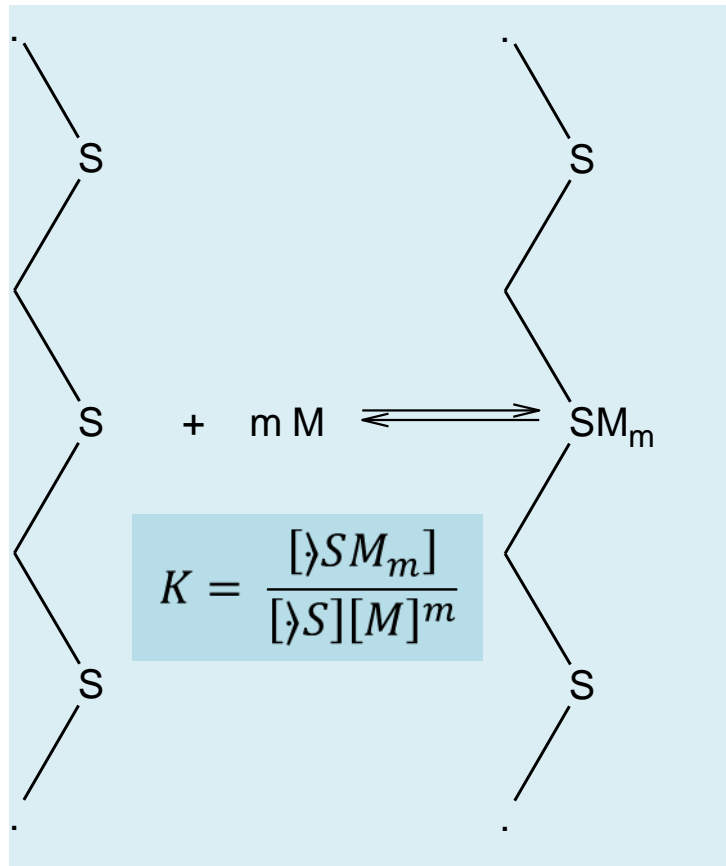
$$[S_M] = \frac{NK[M]}{1 + K[M]}$$

Běžnější notace

$$q = q_m \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Langmuirova izoterma

# Adsorpce – složitější stechiometrie povrchové reakce



$$N = [\text{SM}_m] + [\text{S}]$$

$$[\text{SM}_m] = \frac{NK[M]^m}{1 + K[M]^m}$$

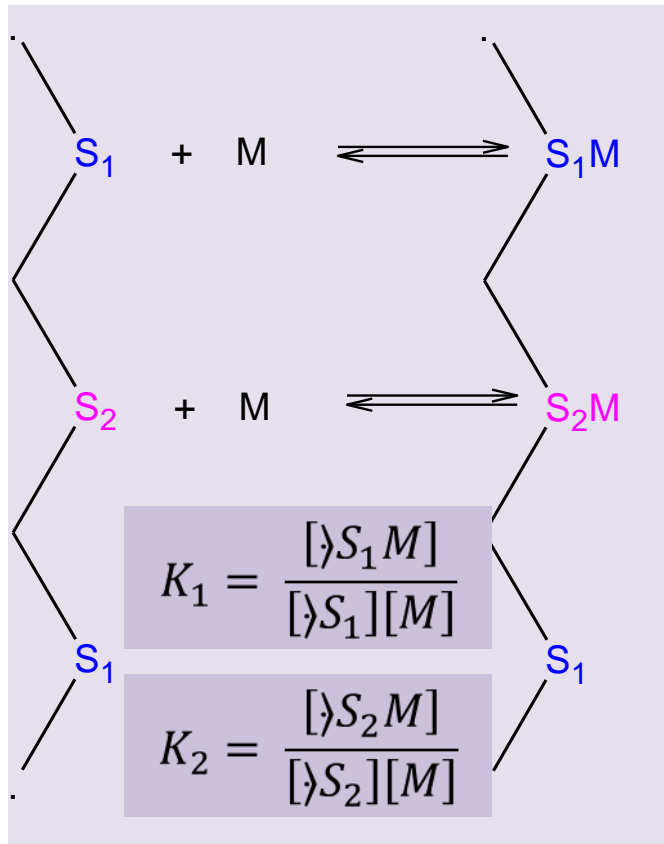
Běžnější notace

$$q = q_m \frac{Kc^m}{1 + Kc^m}$$

Langmuir - Freundlichova izoterma

# Adsorpce – více typů aktivních center

Na pevných sorbentech se vlastnosti aktivních center mění spíše spojitě. Tedy i hodnoty  $K$  (log  $K$ ) se mění spojitě podle nějaké distribuční funkce. Místo součtu se použije integrál.



$$N_1 = [S_1M] + [S_1]$$

$$N_2 = [S_2M] + [S_2]$$

Celkové sorbované množství:

$$q = [S_1M] + [S_2M]$$

$$q = \frac{N_1 K_1 [M]}{1 + K_1 [M]} + \frac{N_2 K_2 [M]}{1 + K_2 [M]}$$

Obecněji

$$q = \sum \frac{N_i K_i [M]}{1 + K_i [M]}$$

platí pro **diskrétní** (discrete-site)

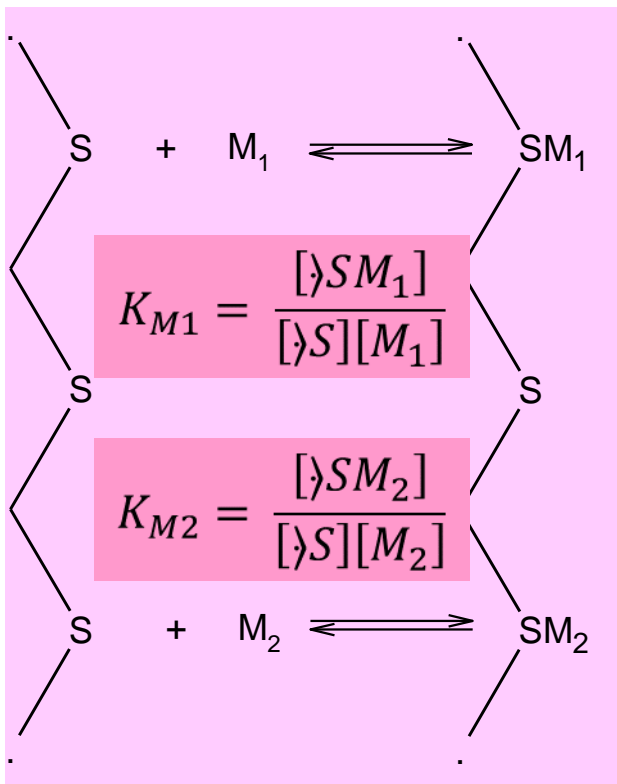
$$q_i = \bar{q}_i(K) dK$$

Hodnoty log  $K$  vykazují často normální rozdělení, které lze popsat Gaussovou rovnicí. Výsledné vztahy ovšem obsahují Gaussův integrál, který není řešitelný analyticky. Místo Gaussova rozdělení se proto používá Sipsovo rozdělení, které umožňuje integraci.

$$\bar{q}_i(K) = \frac{q_i}{\pi} \frac{\sin(\pi \alpha)}{\frac{K^\alpha}{K_s} + \cos(\pi \alpha) + \frac{K_s}{K^\alpha}}$$

Výsledkem řešení je Sipsova izoterma, formálně identická s Langmuir-Freundlichovou izotermou

# Kompetitivní adsorpce



$$N = [>SM_1] + [>SM_2] + [>S]$$

$$[>SM_1] = \frac{NK_{M1}[M_1]}{1 + K_{M1}[M_1] + K_{M2}[M_2]}$$

Obecněji:

$$q_{Mi} = q_{max} \frac{K_{Mi}c_{Mi}}{1 + \sum K_{Mi}c_{Mi}}$$

Kompetitivní Langmuirova izoterma

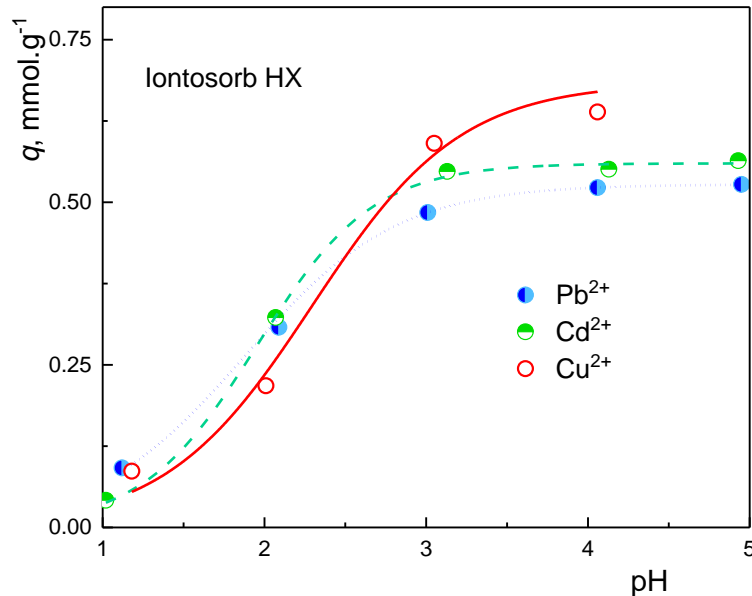
# Adsorpce – vliv pH

Můžeme považovat za zvláštní případ kompetitivní sorpce, kdy se místo jedné ze sorbovaných látek uvažuje protonizace.

$$N = [>SM] + [>SH] + [>S]$$

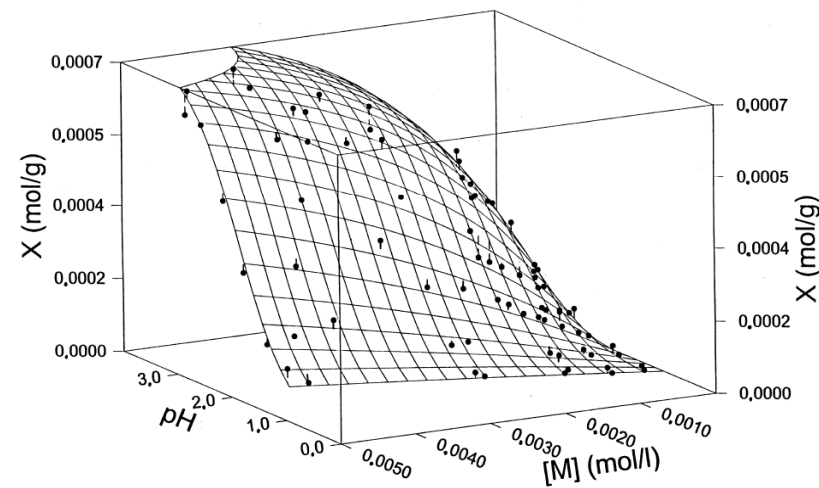
$$[>SM_1] = \frac{NK_M[M]}{1 + K_M[M] + K_H[H]}$$

(zde uvažujeme protonizační konstantu, lze použít i disociační konstantu – vztah bude samozřejmě



*J. Čežíková et al. / Reactive & Functional Polymers 47 (2001) 111–118*

115

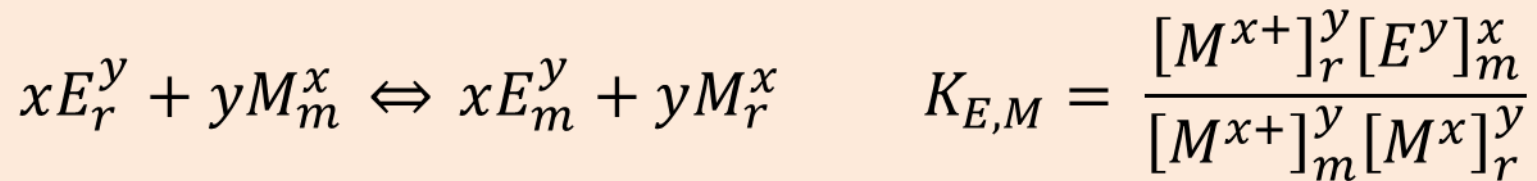




# Iontová výměna, iontová chromatografie

Sorpce iontů je možno popsat mechanismem iontové výměny:

Obecněji:



$K_{E,M}$  - koeficient selektivity

Rozdělovací poměr:

$$D_M = \frac{[M^{x+}]_r^y}{[M^{x+}]_m^y}$$

Bilance – vztah pro kapacitu kolony:

$$Q = y[E^y]_r + x[M^x]_r$$

V chromatografii nastříkujeme malá množství vzoru, tedy místa obsazená kationtem vzorku lze zanedbat (druhý člen na pravé straně rovnice)

Pro kapacitní poměr v chromatografii platí:

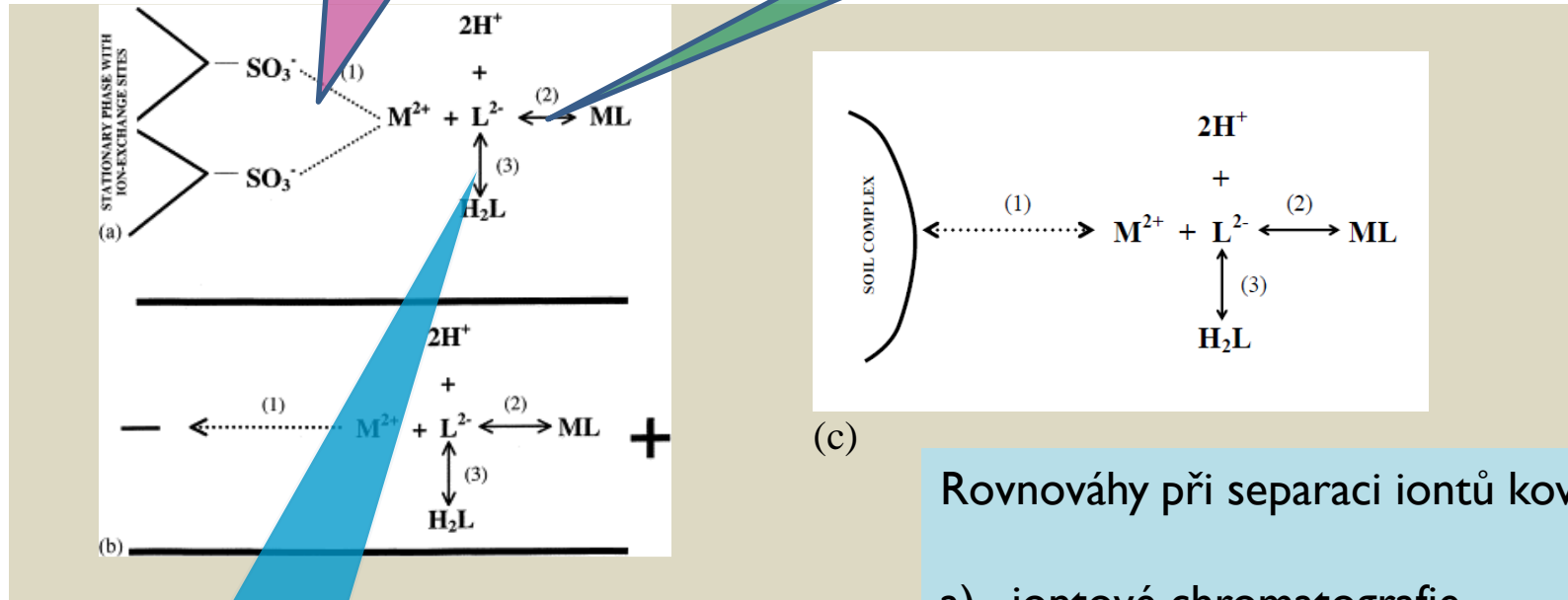
$$k_M = D_M \frac{w}{V_m}$$

$$k_M = \frac{w}{V_m} (K_{E,M})^{\frac{1}{y}} \left(\frac{Q}{y}\right)^{\frac{x}{y}} [E^x]_m^{\frac{-x}{y}} \quad \log k_M = \text{const.} - \frac{x}{y} \log [E^x]_m$$

Primární rovnováha

Sekundární rovnováha

# Zobecnění konceptu hlavní a vedlejší rovnováhy



Terciální rovnováha

Rovnováhy při separaci iontů kovů pomocí:

- a) iontové chromatografie,
- b) zónové elektroforézy,
- c) při migraci kovů v přírodě (c).

(1) sorpce iontu kovu  $M^{2+}$ , případně přitahování kationtu k opačně nabitě elektrodě – hlavní děj, (2) komplexotvorné rovnováhy iontu kovu a komplexotvorného ligandu  $L^{2-}$ , (3) protonace ligandu  $L^{2-}$

# Vedlejší rovnováhy v iontové chromatografii

- $M + L \rightleftharpoons ML$  ;  $K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
- $ML + L \rightleftharpoons ML_2$  ;  $K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$
- ... atd.
- $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$  ;  $K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

$$k = \frac{w \sum_{i=0}^n (K_{ML_i}^E)^{\frac{1}{z}} \left(\frac{Q}{z}\right)^{\frac{z-i}{z}} [E^{z+}]^{\frac{i-z}{z}} \beta_i [L]^{z-i}}{\sum_{i=0}^n \beta_i [L]^{z-i}}$$

Uvažujeme-li tvorbu více typů komplexů, pak lze dříve odvozený vztah rozšířit tak, aby zahrnoval jak „pushing“ efekt eluujícího kationtu, ale i „pulling“ efekt komplexotvorného ligandu. Za předpokladu, že při vhodném experimentálním zařízení jsou některé parametry modelu a hlavně koncentrace eluujícího kationtu konstantní, lze uvedený vztah upravit do tvaru:

$$\frac{1}{k} = A(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\frac{1}{k} = A(1 + \beta_1[L])$$

## Broulový rovnice:

Tyto vztahy jsou základem metody měření konstant stability s využitím metod iontové chromatografie

# Komplexotvorné rovnováhy v iontové chromatografii

Vlevo: měření konstant stability s využitím Broulovy rovnice. Uprostřed srovnání experimentálního chromatogramu s chromatogramem vypočteným pomocí modelu využívajícího Broulovy rovnice. Vpravo: Využití „kineticky inertního“ systému – separace Cr(III) a Cr(VI) na anexové koloně, Cr(III) separován ve formě stabilního aniontového komplexu s CDTA.

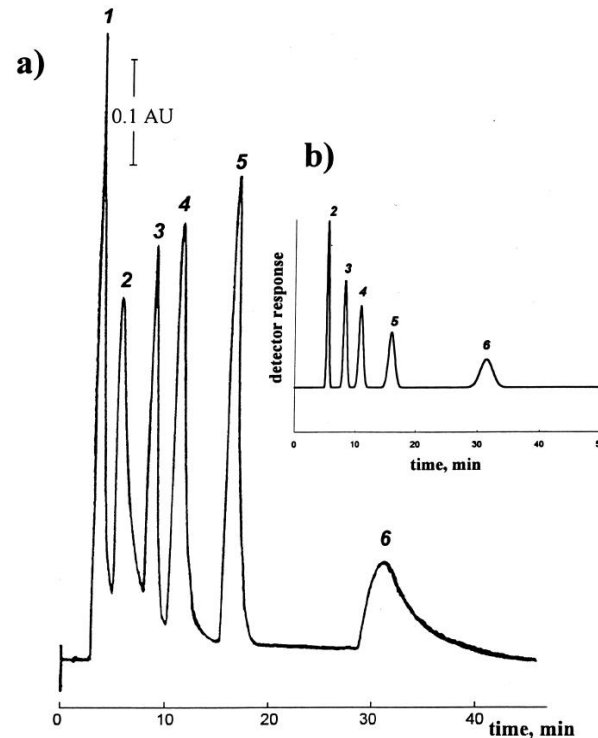
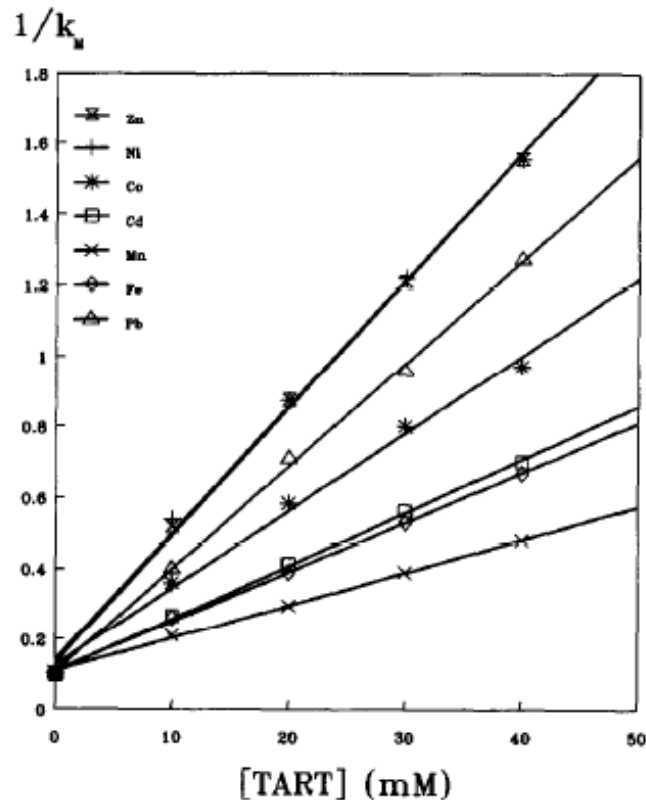
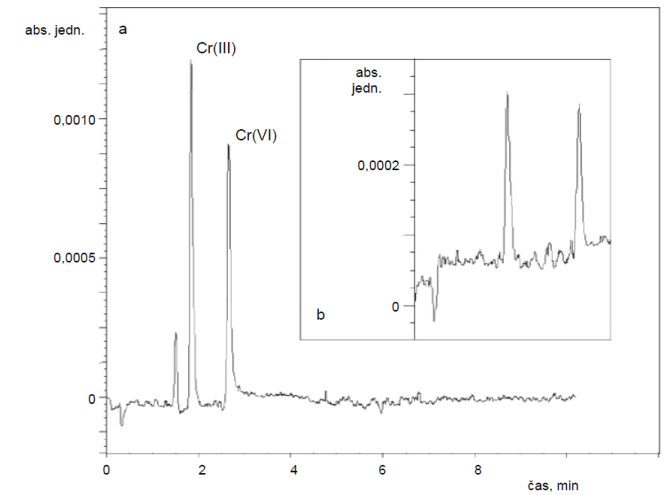


Fig. 5 Separation of the model mixture of cations (0.5 mL each). (a) Experimental chromatogram (from [43]). Column as in Fig. 2, mobile phase 0.15 M NaOH and 0.15 M HIBA (pH 4.97). Photometric detection at 520 nm using post-column derivatization with PAR. (b) Theoretical elution curve calculated from the retention model. 1 =  $Fe^{3+}$ , 2 =  $Cu^{2+}$ , 3 =  $Zn^{2+}$ , 4 =  $Ni^{2+}$ , 5 =  $Co^{2+}$ , 6 =  $Pb^{2+}$ .



Obr. 2. Separace Cr(III) a Cr(VI); a) Separace modelové směsi obsahující 1 mg  $l^{-1}$  Cr(III) a 0.01 mg  $l^{-1}$  Cr(VI). b) Stanovení stopového množství (cca 2  $\mu g l^{-1}$ ) Cr(VI) za přítomnosti velkého přebytku (cca 10 mg  $l^{-1}$ ) chromitých iontů bez předkolonové derivatizace (vyčerpání chromovací lázeň po redukci  $SO_2$ ). První pik odpovídající Cr(III) vzniká v důsledku redění vzorku mobilní fází obsahující CDTA a dokazuje, že v malé míře reaguje Cr(III) s CDTA i za studena. Mobilní fáze: 100 mmol  $l^{-1}$  octan amonny + 2 mmol  $l^{-1}$  CDTA + 2 mmol  $l^{-1}$   $NaClO_4$ , pH 5.54, ostatní podmínky jako na obr. 1.

# Odvození s využitím konceptu limitních retenčních poměrů

Uvažujeme jednoduchý systém, vzniká pouze jeden typ komplexu:



$$k = \sum k_i x_i$$

$$k = k_M x_M + k_{ML} x_{ML}$$

Předpokládáme, že komplex ML není zadržován na katexové koloně, tedy  $k_{ML} = 0$ .

Vyjádříme molární zlomek pomocí konstanty stability:

$$x_M = \frac{[M]}{c_M}$$

$$c_M = [M] + [ML] = [M](1 + \beta[L])$$

$$k = \frac{k_M}{1 + \beta[L]}$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_M} (1 + \beta[L])$$

# Efektivní elektroforetická pohyblivost

Pohyblivost částice v elektrickém poli je definována vztahem:

$$v = \mu E$$

pohyblivost je vlastností částice, závisí zejména na její

Pokud se látka může vyskytovat v několika formách, které jsou navzájem v rovnováze, a tyto rovnováhy se ustavují dostatečně rychle, pak tato látka vykazuje tzv. efektivní pohyblivost, která je vlastně váženým průměrem pohyblivosti jednotlivých forem.

$$\mu_{eff} = \sum \mu_i x_i$$

Ovlivňování pohyblivosti kationtu kovů s využitím tvorby komplexu – viz předchozí jednoduchý případ



$$\mu_{eff} = \mu_M x_M + \mu_{ML} x_{ML}$$

$ML$  má nulový náboj, jeho pohyblivost je nulová

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_M}{1 + \beta[L]}$$

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \frac{1}{\mu_M} (1 + \beta[L])$$

# Distribuční koeficient a distribuční diagramy

- Distribuční koeficient: podíl určité formy („species“) k celkové koncentraci dané látky, např.:

- $$\delta_{HA} = \frac{[HA^-]}{c_A} \quad \delta_{ML} = \frac{[ML]}{c_M}$$

- $$c_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

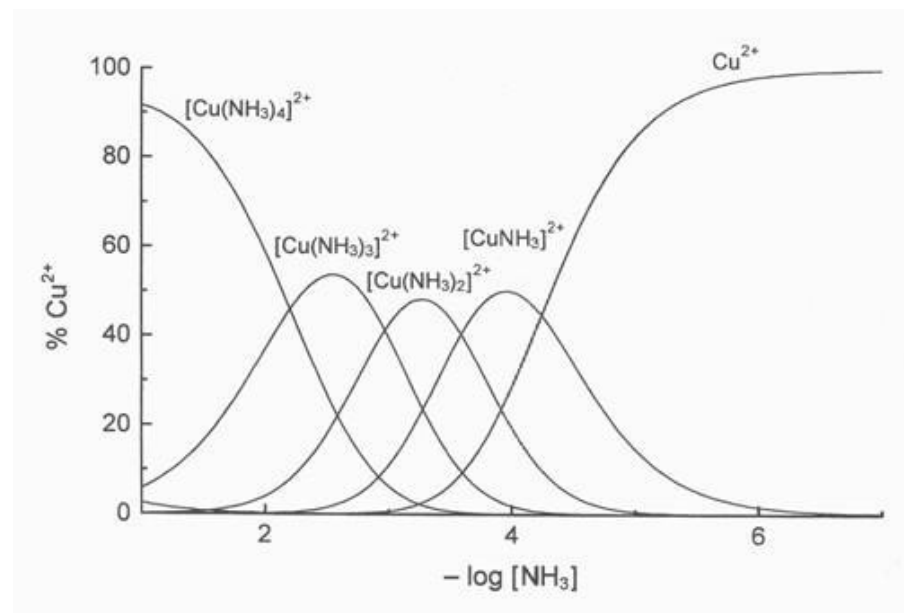
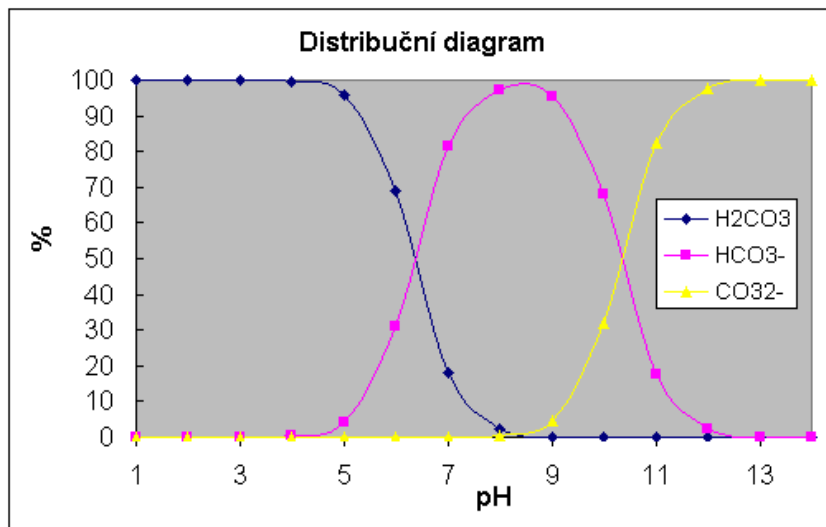
- $$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] = \sum_{i=0}^n [ML_i]$$

Distribuční koeficient může být vyjádřen v % (označuje se též jako podíl, či frakce)



# Příklady distribučních diagramů

Distribuční diagram udává závislost distribučních koeficientů na určité veličině (často pH)





# Postup při konstrukci distribučních diagramů

**A.** Napsat všechny reakce, které v systému uvažujeme a vyjádřit (definovat) příslušné rovnovážné konstanty

nebo naopak

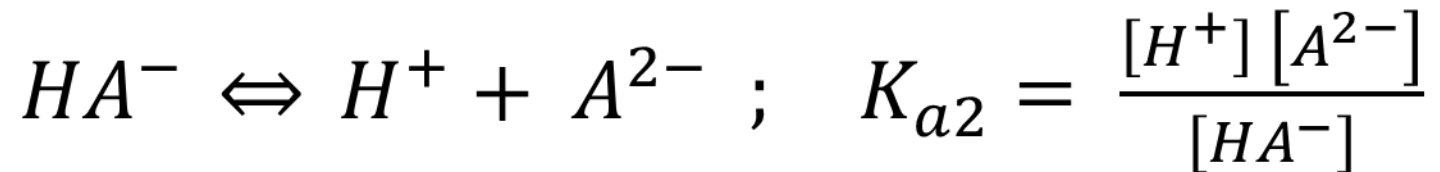
Vyhledat dostupné rovnovážné konstanty (konstanty stability apod.) a napsat příslušnou soustavu rovnic.

**B.** Sestavit bilanční rovnice

**C.** Vyjádřit požadovanou veličinu pomocí příslušných rovnovážných konstant a známých veličin



# Příklad: Disociace slabé kyseliny



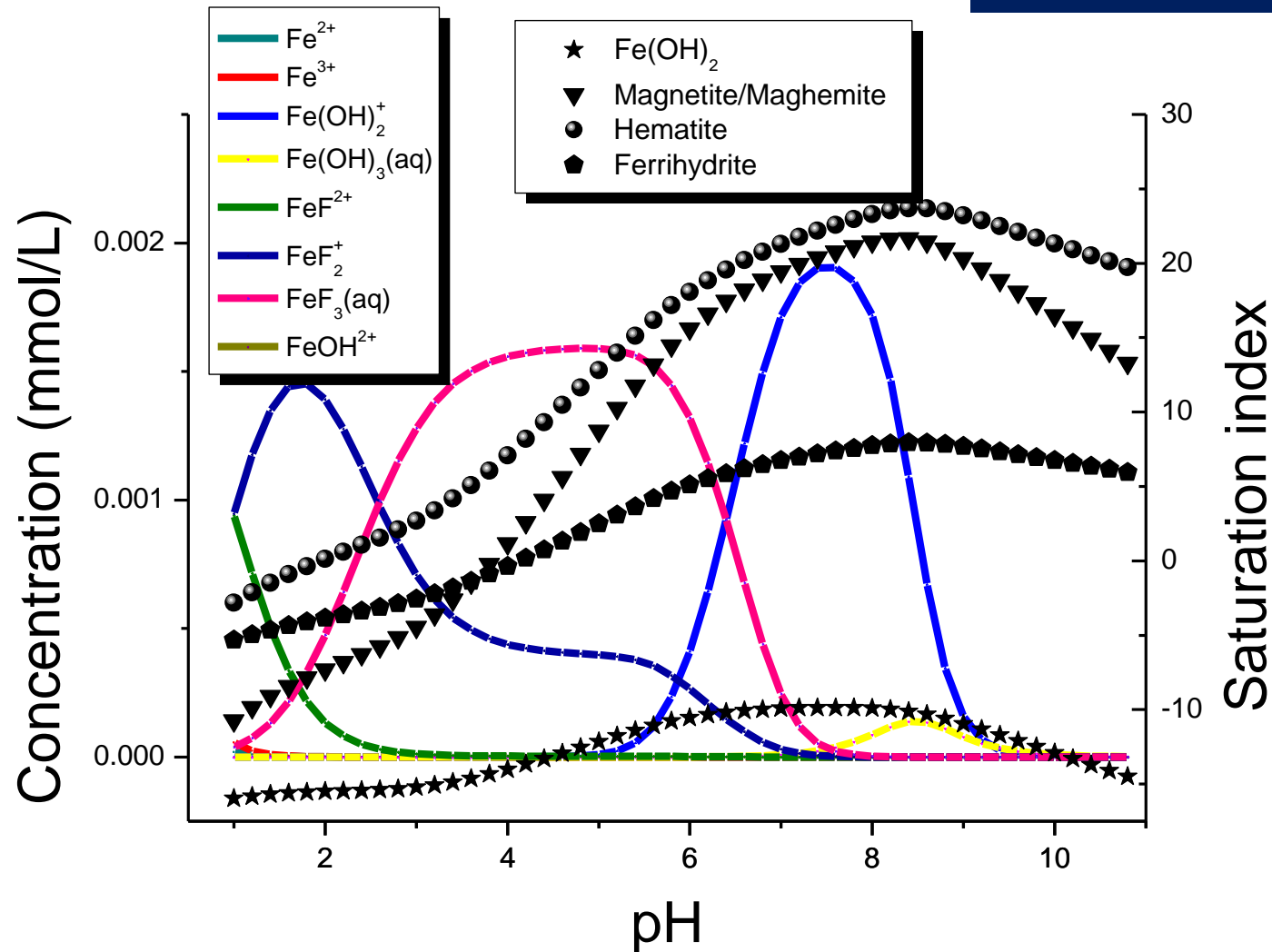
**B.**  $c_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

Viz příklad v Excel

**C.**  $\frac{[H_2A]}{c_A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$

# Speciace iontů železa za přítomnosti fluoridů

Kromě acidobazických a komplexotvorných rovnováh je uvažována i oxidačně redukční reakce a vznik pevné fáze



# Titrační křivka jako nástroj pro studium rovnováh

Příklad: Potenciometrická titrace slabé kyseliny silnou zásadou (měříme pH)



Zadání:

$V_0$  – počáteční objem titrovaného roztoku (obsahujícího kyselinu HA)

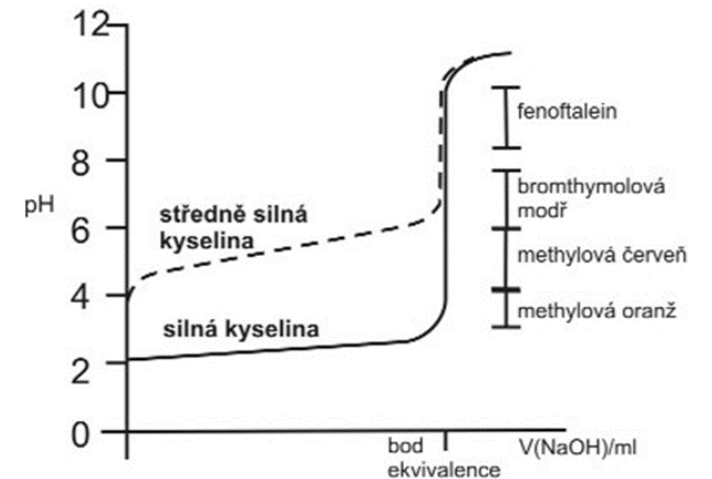
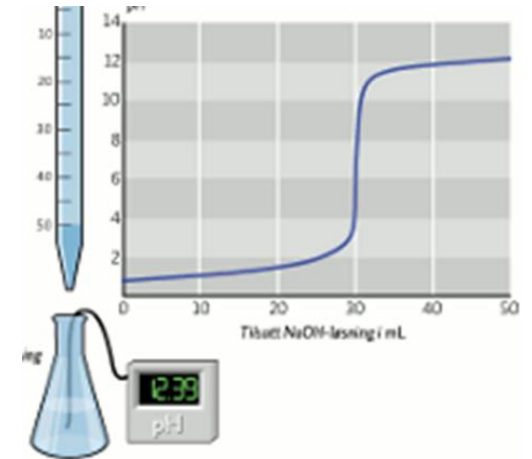
$c_{\text{HA}}$  – koncentrace slabé kyseliny

$V_t$  – objem přidaného titračního činidla, tj. roztoku NaOH (spotřeba)

$c_t$  – koncentrace titračního činidla

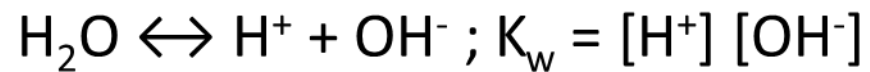
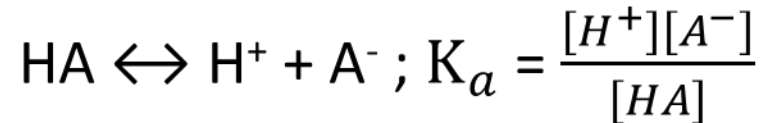
Odvodit rovnici titrační křivky a z ní určit množství slabé kyseliny a její disociační konstantu:

$$\text{pH} = f(V_t)$$



# Odvození rovnice titrační křivky:

## a) Rovnováhy:



(NaOH jako silná zásada je plně disociován:  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ )

## b) Bilance:

(zjednodušující předpoklad: zanedbáme změnu objemu roztoku během titrace,  $V_t \ll V_0$ )

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \qquad c_{\text{Na}} = [\text{Na}^+] \approx \frac{V_t c_t}{V_0}$$

## c) Rovnice elektroneutality:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

# Rovnice titrační křivky

Řešením soustavy rovnic vznikne i v poměrně jednoduchých případech rovnice typu

$$a [\text{H}^+]^3 + b [\text{H}^+]^2 + c [\text{H}^+] + d = 0$$

z níž je obtížné (obecně často nemožné) explicitně vyjádřit  $[\text{H}^+]$  a potažmo pH jako funkci  $V_t$ .

Obrácený úkol, tj. vyjádřit  $V_t$  jako funkci  $[\text{H}^+]$  resp. pH je mnohem snadnější



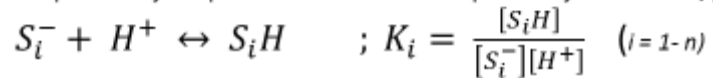
# Rovnice titrační křivky

## Slabá jednosytná kyselina

$$V_t = \frac{V_0 K_w K_q + V_0 c_0 K_a [H^+] - V_0 K_a [H^+]^2 - V_0 [H^+]^3}{c_t [H^+]^2 + c_t K_a [H^+]}$$

Aplikace na pevnou látku (sorbent, katalyzátor)

Na povrchu jsou přítomná různá centra podléhající disociaci/protonizaci podle rovnice:



z bilance pro i-té centrum plyne:

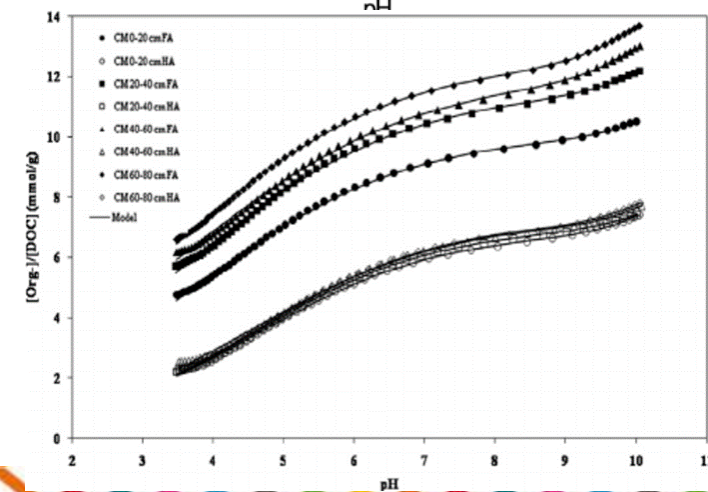
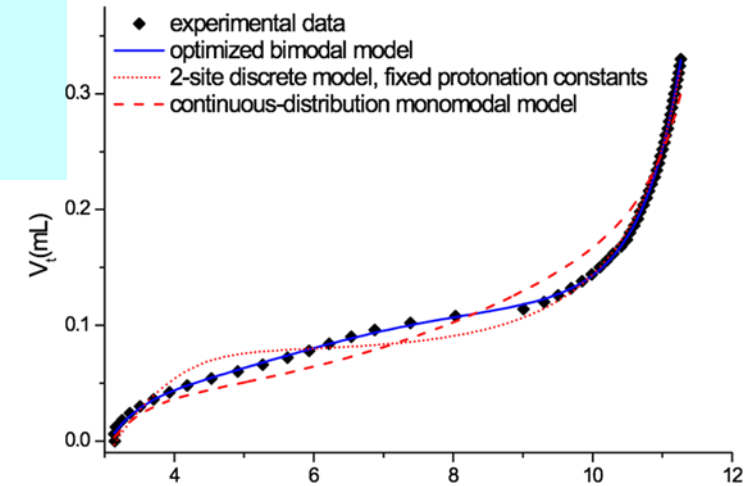
$$S_{i,T} = q_i \frac{m}{V_0 + V_t} = [S_i H] + [S_i^-]$$

rovnice elektroneutality:

$$[Na^+] + [H^+] = \sum_{i=1}^n [S_i^-] + [OH^-]$$

rovnice titrační křivky:

$$V_t = \frac{V_0 (K_w - [H^+]^2) + m \sum_{i=1}^n \frac{q_i [H^+]}{1 + K_i [H^+]}}{[H^+]^2 + c_t [H^+] - K_w}$$



# Termodynamické základy

Termodynamická rovnovážná konstanta

$$(K)_a = \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b} = K \frac{\gamma_M^m \gamma_N^n}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S^0 = -RT \ln(K)_a$$

Výpočet aktivitních koeficientů

$$\log \gamma_i = \frac{-0.509 z_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + (3.28 d_i \sqrt{I_c})}$$

Debye-Hückel

$$\log \gamma_i = -0.509 \left( \frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} - 0.3 I_c \right)$$

Davis

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{G_1}{T_1} - \frac{G_0}{T_0} = -\int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{T^2} (H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT) dT$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$\begin{aligned} \frac{G_1}{T_1} - \frac{G_0}{T_0} = & - \left[ -H_0 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) + a \left( \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{T_0}{T_1} - 1 \right) \right. \\ & + \frac{b}{2} \left( T_1 - 2T_0 + \frac{T_0^2}{T_1} \right) + \frac{c}{3} \left( \frac{T_1^2 - 3T_0^2}{2} + \frac{T_0^3}{T_1} \right) \\ & \left. + \frac{d}{4} \left( \frac{T_1^3 - 4T_0^3}{3} + \frac{T_0^4}{T_1} \right) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

van't Hoff equation

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G_{\text{rxn}}}{RT} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{RT^2}$$

$$\frac{\Delta G_{\text{rxn},1}}{RT_1} - \frac{\Delta G_{\text{rxn},0}}{RT_0} = -\int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H_{\text{rxn}}(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln \left[ \frac{K_1}{K_0} \right] = +\int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H_{\text{rxn}}(T)}{RT^2} dT$$



# Vybraná literatura

- P. Janoš and M. Broul, "Ion-exchange separation of metal cations on a dodecylsulphate-coated C 18 column in the presence of complexing agents," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 344, no. 12, pp. 545–548, Dec. 1992.
  - P. Janoš, "Complex-forming equilibria in ion chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 699, no. 1–2, pp. 1–10, 1995.
  - P. Janoš, "Retention models for the ion chromatographic separations of metals in the presence of complexing agents," *J. Chromatogr. A*, vol. 737, no. 2, pp. 129–138, Jun. 1996.
  - J. Havel and P. Janoš, "Evaluation of capillary zone electrophoresis equilibrium data using the CELET program," *J. Chromatogr. A*, vol. 786, no. 2, pp. 321–331, Oct. 1997.
  - P. Janoš, "Role of chemical equilibria in the capillary electrophoresis of inorganic substances," *J. Chromatogr. A*, vol. 834, no. 1–2, pp. 3–20, Feb. 1999. P. Janos, "Determination of equilibrium constants from chromatographic and electrophoretic measurements.," *J. Chromatogr. A*, vol. 1037, no. 1–2, pp. 15–28, May 2004.
  - P. Janoš, "Study of complex-forming equilibria between divalent metal cations and some inorganic anions using ion chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 657, no. 2, pp. 435–439, 1993.
  - J. Havel, P. Janoš, and P. Jandik, "Capillary electrophoretic estimation of sulfate stability constants of metal ions and determination of alkali and alkaline earth metals in waters," *J. Chromatogr. A*, vol. 745, no. 1–2, pp. 127–134, Sep. 1996.
  - P. Janoš, "Determination of stability constants of metal complexes from ion chromatographic measurements," *J. Chromatogr. A*, vol. 641, no. 2, pp. 229–234, 1993.
- 